

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

~~S-E-C-R-E-T~~

25X1

COUNTRY USSR

REPORT

SUBJECT Textbook on Fundamentals of Chemistry
and Technology of Production of Chemical
Fibers

DATE DISTR.

17 November 19

NO. PAGES

1

REFERENCES

RD

DATE OF INFO.

**PLACE &
DATE ACQ.**

25X1

25X1

Russian-language textbook entitled Osnovy Khimii i Tekhnologii
Proizvodstva Khimicheskikh Volokon (Fundamentals of Chemistry and Technology
of Production of Chemical Fibers) by Z.A. Rogovin

This 744-page book was published by the State Scientific-Technical Publishers of Literature for Light Industry, Moscow, 1957.

25X1

2. When removed from this report, the book is UNCLASSIFIED.

25X1

25X1

~~S-E-C-R-E-T~~

11-20-34

25X1

[illegible]

Sanitized Copy Approved for Release 2010/06/14 : CIA-RDP80T00246A051200280001-2

ОСНОВЫ
ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА
ХИМИЧЕСКИХ
ВОЛОКОН

Э. А. ГОРЮН

ОСНОВЫ ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА
ХИМИЧЕСКИХ
ВОЛОКОН

М. А. ЛЕТАВРОМ 1967

З. А. РОГОВИН

ОСНОВЫ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА
ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Д о п у щ е н о

*Главным управлением технологических вузов
Министерства высшего образования СССР
в качестве учебного пособия
для химико-технологических вузов и факультетов*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Москва — 1957

В книге изложены основы химии и технологии производства искусственных и синтетических волокон по различным методам.

Книга состоит из трех частей. В первой части освещаются общие принципы и методы получения всех химических волокон; во второй и третьей частях излагаются условия получения отдельных видов соответственно искусственных и синтетических волокон.

Книга предназначается в качестве учебного пособия для студентов вузов, специализирующихся в области производства искусственных и синтетических волокон.

Рецензенты:

доктор технических наук профессор *А. Б. Пакивер*,
доктор технических наук профессор *А. И. Меос*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга является переработанным и дополненным изданием учебного пособия «Химия и технология искусственных волокон», изданного в 1952 г. Методические положения, из которых мы исходили при работе над первым изданием, определяют принципы построения и этой книги.

Основной и наиболее характерной чертой развития производства химических волокон является быстрый технический прогресс и совершенствование методов получения искусственных и синтетических волокон. В последние 15—20 лет имеет место не только непрерывное увеличение масштабов производства искусственных волокон и появление новых видов синтетических волокон, приобретающих важнейшее народнохозяйственное значение, но и значительная рационализация, а в ряде случаев и коренная реконструкция технологического процесса производства этих волокон. При этом методы технологического и аппаратного оформления производственных процессов, применяемые при получении одних видов волокон, с успехом используются при производстве других видов химических волокон.

Указанное обстоятельство является одной из существенных причин, определивших быстрый технический прогресс промышленности химических волокон в последние годы. Чтобы характеризовать это направление развития промышленности, достаточно указать на производство медно-аммиачного волокна по «вискозному» способу (щелочной способ формования), вискозного волокна по «медно-аммиачному» способу (формование волокна из высоковязких растворов в воронке с сильной вытяжкой), триацетатного шелка и волокна хлорин по «мокрому» способу, полиакрилонитрильного волокна по «ацетатному» способу. Можно указать также на использование методов непрерывного формования и отделки, разработанных для вискозных волокон, в производстве медно-аммиачного и капронового волокна, методов сокращенной отделки вискозного шелка — при получении капронового и медно-аммиачного шелка, методов упрочнения искусственных волокон — в производстве прочных синтетических волокон.

Можно ограничиться изложенным, чтобы сделать вывод о том, что в курсе и, соответственно, в учебном пособии для высшей школы по курсу химии и технологии производства химических волокон

нецелесообразно и методически неправильно излагать методы производства отдельных видов волокон изолированно, вне связи и без критического сопоставления с условиями производства других видов химических волокон.

Этот курс, в соответствии с утвержденной программой, состоит из двух неравноценных по объему частей. В первой, значительно меньшей части излагаются основные принципы и методы производства, общие для всех видов химических волокон (требования к исходному сырью, получение прядильных растворов, методы формования и отделки, основные показатели, характеризующие качество получаемых волокон). Во второй части курса (второй и третьей частях книги) освещаются основные вопросы химии и технологии производства отдельных видов искусственных и синтетических волокон, характерные только для данного вида волокна.

Опыт педагогической работы в течение последних лет показал, что такое построение курса себя оправдало. Однако наряду с серьезными преимуществами, приводящими, по нашему мнению, к значительному расширению технического кругозора студентов (приучение их к анализу, критическому сопоставлению и обобщению различных приемов и методов производства), такой метод изложения материала имеет и ряд недостатков, сводящихся к наличию повторений в общей и специальных частях книги, а также к недостаточной конкретности и доходчивости в изложении некоторых принципиальных положений в общей части книги.

В соответствии с опытом педагогической работы и критическими замечаниями, имевшими место при обсуждении первого издания книги, нами внесены соответствующие изменения в план построения книги. Изменено соотношение между общей и специальными частями книги. Уменьшен объем общей части, ряд вопросов, представляющих частный интерес (непрерывный метод формования и отделки, ускоренная отделка нити и т. д.), перенесен в специальные главы, по возможности устранены повторения.

Принципиальные положения, из которых мы исходили при составлении предлагаемого учебного пособия, заключаются в следующем:

1. В курсе должны быть достаточно четко и подробно освещены основные теоретические положения, объясняющие сущность технологических процессов и обосновывающие условия их проведения. При освещении основных теоретических вопросов в курсе специальной технологии не должны повторяться материалы, излагаемые в предшествующих курсах.

2. В курсе должны быть описаны основные стадии технологического процесса получения различных видов химических волокон, обоснованы параметры процессов и условия их проведения.

Однако описания отдельных процессов и принятых в настоящее время условий их проведения далеко не достаточно. В курсе должен быть дан анализ необходимости и целесообразности проведения отдельных операций в существующем технологическом и аппаратном оформлении и указаны основные пути дальнейшего

рационализации технологического процесса и улучшения качества получаемых волокон. Студент должен не только знать условия проведения отдельных стадий процесса, но и понимать их и по возможности критически анализировать и оценивать их техническую целесообразность и обоснованность.

3. В курсе должны быть достаточно отчетливо показаны достижения научных и инженерно-технических работников Советского Союза, обеспечивающие успешное решение сложных технических задач, стоящих перед быстро развивающейся промышленностью химических волокон, а также освещен опыт зарубежной науки и техники.

4. При изложении в курсе основных теоретических вопросов важнейшее значение имеет правильный методологический подход к их анализу. Правильное понимание химизма таких явлений, как изменение физико-химических свойств вязкозных растворов при созревании, влияние добавок на растворимость ацетилцеллюлозы и других полимеров и на вязкость их растворов, влияние концентрации щелочи на набухание и растворимость целлюлозы, влияние различных факторов на полимеризацию капролактама и т. д., может быть достигнуто только при рассмотрении этих явлений во всей их сложности и противоречивости, как результата одновременного влияния ряда факторов, действующих иногда в противоположных направлениях. В книге сделана попытка освещения основных вопросов, исходя из этого положения. Дальнейшая работа в указанном направлении имеет первостепенное значение и является повседневной задачей всего коллектива работников кафедр технологии искусственного волокна вузов.

За пять лет, прошедших со времени выхода в свет первого издания этой книги, в промышленности химических волокон разработаны и в значительной степени реализованы новые крупные научно-технические мероприятия. За эти годы осуществлено в широких масштабах получение вязкозных растворов в одном аппарате (аппарат ВА), значительно расширилось использование непрерывных процессов формования и отделки вязкозного шелка и кордной нити, разработаны новые методы обезвреживания вязкозного производства, методы получения новых типов кордной нити и штапельного волокна, появились новые представления о сущности химических процессов, имеющих место на отдельных стадиях производства вязкозного волокна, разработаны получившие широкое практическое применение методы производства триацетатного волокна. Еще большие успехи достигнуты в производстве синтетических волокон. Организация промышленного производства новых типов синтетических волокон, коренная реконструкция методов получения ранее известных типов этих волокон и расширение областей их применения обусловили необходимость значительного расширения глав книги, посвященных производству указанных волокон. Эти главы фактически написаны почти заново.

Необходимость изложения в новом издании книги этих принципиальных результатов, так же как и краткого освещения наиболее

существенных технических достижений, реализованных коллективами заводов химических волокон в нашей стране за последние годы, без заметного увеличения объема книги и определила соответствующие изменения как в содержании, так и в ее построении. Во втором издании исключена глава, посвященная производству волокна из полиуроновых кислот, не получившего широкого практического применения, исключено описание вопроса о подборе реагентов для препарации и авиважа волокна (этот вопрос должен излагаться в другом курсе). Сокращено описание отдельных практических мероприятий или технологических деталей производства. В соответствии с изложенными выше положениями в данной книге не повторяются материалы других учебных курсов, в частности не дается подробного описания машин и аппаратов, применяемых в производстве химических волокон, методов контроля производства и испытания готовых волокон и т. п.

Учитывая вышеизложенное, мы считали целесообразным изменить заглавие книги и назвать ее «Основы химии и технологии производства химических волокон».

Эта книга, являющаяся учебным пособием для студентов вузов по основному специальному курсу, не может, однако, рассматриваться как практическое руководство для инженеров и техников, работающих в области производства отдельных видов химических волокон.

Многое из того, что не освещено в данной книге, инженерно-технические работники и студенты смогут найти в изданных и готовящихся к изданию монографиях по производству отдельных видов химических волокон. Дополнительный фактический материал студенты должны получить также в процессе производственной практики.

Весьма вероятно, что эта книга, в которой мы пытались осветить большое количество разнообразных теоретических и практических вопросов, связанных с производством химических волокон, не лишена ряда недостатков. За все замечания и указания на недостатки книги автор заранее приносит товарищам свою благодарность.

Автор выражает благодарность А. Б. Пакшверу, А. И. Меосу, Е. М. Могилевскому, А. А. Конкину, А. Г. Лиознову, а также многим другим товарищам из коллективов Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна, Государственного института проектирования предприятий искусственного волокна, Калининского, Каменского, Киевского, Клинского комбинатов и Серпуховского завода искусственного волокна, а также других организаций за ценные указания, данные автору при обсуждении как первого издания, так и рукописи второго издания этой книги. Большая часть этих указаний была учтена при работе над настоящим изданием книги.

З. Rogovin
Июнь, 1957 г.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ
**ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА
ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

Глава I

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Химическими волокнами называются волокна, получаемые химической переработкой природных или синтетических высокомолекулярных соединений. В зависимости от характера полимера, применяемого для производства этих волокон, химические волокна разделяются на две группы:

а) искусственные волокна, получаемые переработкой природных высокомолекулярных соединений (целлюлоза и ее эфиры, белки);

б) синтетические волокна, получаемые из синтетических полимеров.

Промышленность химических волокон относится к числу молодых, быстро развивающихся отраслей химической промышленности. Особенно бурное развитие этой отрасли промышленности, значительное улучшение качества получаемых изделий и создание волокон с новыми ценными техническими свойствами происходило на протяжении последних 25—30 лет.

В табл. 1 приведены данные, иллюстрирующие динамику мирового производства искусственных и синтетических волокон.

Таблица 1

Мировое производство искусственных и синтетических волокон

Годы	1900	1913	1925	1929	1933	1936	1938	1940	1945	1949	1950	1953	1955	1956
Мировое производство в тыс. т	1	12	86,5	203,7	315	586	811	1119	634	1312	1633	2000	2530	2680

Как видно из данных табл. 1, за последние 30 лет мировое производство химических волокон увеличилось более чем в 30 раз*.

* Резкое падение мирового производства химических волокон в 1945 г. объясняется уменьшением производства их в Германии, Италии и Японии, где оно было ранее широко развито.

Производство химических волокон по объему превысило производство почти всех природных волокон, за исключением хлопка, и занимает в настоящее время второе место в производстве текстильных волокон (табл. 2).

Таблица 2

Мировое производство текстильных волокон

Волокна	1950 г.		1956 г.	
	в тыс. т	в % от общего производства	в тыс. т	в % от общего производства
Хлопок	5816	67,9	8080	66,9
Шерсть	1055	13,0	1287	11,0
Натуральный шелк	19	0,2	27	0,25
Химические волокна	1636	18,9	2680	21,85

Одновременно с непрерывным ростом производства резко улучшается качество химических волокон и значительно снижается стоимость продукции. В последние годы стоимость вискозного штапельного волокна не превышает стоимости высококачественного хлопкового волокна.

Несмотря на весьма значительные успехи, достигнутые в отношении объема производства и качества получаемых волокон, промышленность химических волокон далеко не исчерпала возможностей, заложенных в основе этого производства, и ей, особенно производству синтетических волокон, предстоит еще более широкое развитие.

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Попытки получения искусственных волокон и нитей, аналогичных по свойствам и внешнему виду натуральному шелку, имели место уже давно.

Впервые предположение о возможности получения искусственных волокон было высказано известным английским физиком Робертом Гуком. В трактате, опубликованном в 1665 г., он писал: «Я часто думаю, что возможно, по-видимому, найти пути искусственно получать клейкую массу аналогично тому, как она образуется у шелковичного червя, или даже еще лучше. Если такая масса будет найдена, то, по-видимому, более легкой задачей будет найти путь вытягивания этой массы в тонкие нити. Я не буду указывать на пользу такого изобретения — она совершенно очевидна. Если это предположение послужит стимулом для гениального исследователя поставить соответствующие эксперименты, то я буду удовлетворен» *.

* Приведено в статье Коха, см. Z. ges. Textilind., 56, № 13 (1954).

Через 70 лет аналогичные мысли высказал французский физик Реомюр. «Не можем ли мы сами, — писал он, — получать шелк из клея или смолы, изготовленной нами. Эта идея, которая сейчас кажется несбыточной, не является, однако, такой — если глубже подумать над этим вопросом»^{*}.

Однако эти предположения двух крупнейших физиков не смогли получить в тот период практического осуществления. Уровень развития химической науки и техники в XVII и XVIII вв., естественно, не давал возможности подойти к решению этой заманчивой, но очень сложной проблемы.

Только в середине XIX в. начались попытки практического осуществления этих идей. Первый патент на получение искусственного волокна из раствора нитрата целлюлозы в смеси спирта и эфира, смешанного с раствором каучука в эфире, был взят Аудермасом в Англии в 1853 г. Через девять лет после этого во Французскую академию наук была представлена статья Озанама, в которой он, на основании анализа процесса формирования нити у шелковичного червя, предложил применять фильеры для производства искусственного волокна.

Оба эти предложения не получили практического применения. Впервые искусственное волокно в виде нити было получено в 1883 г. англичанином Свеном, который продавливал раствор нитроцеллюлозы в уксусной кислоте через тонкие отверстия в прядильную ванну, содержащую спирт. Образующееся волокно подвергалось денитрации. Эту нить, которую Свен назвал искусственным шелком, он предполагал использовать после карбонизации для изготовления ламп накаливания. Однако применение полученных им волокон не ограничилось этой областью.

В 1885 г. на промышленной выставке в Лондоне были показаны покрывала и салфетки, изготовленные из искусственного шелка (денитрованной нитроцеллюлозы), полученного Свеном.

Непосредственно после опубликования первых результатов работ Свена в 1884 г. французским инженером Гиляром де Шардонне было организовано акционерное общество для промышленной реализации этого метода. В 1891 г. в Безансоне (Франция) был введен в эксплуатацию первый в мире завод по производству искусственного волокна из нитрата целлюлозы. Полученное по этому способу волокно — так называемый нитрошелк — представляло собой омыленный эфир целлюлозы, т. е. гидратцеллюлозу. С этого времени начинается промышленное производство искусственного волокна на основе переработки целлюлозы и ее эфиров.

Этот вид исходного сырья имел монопольное применение для производства искусственных волокон в течение 45 лет, и только в конце тридцатых годов текущего столетия появляются белковые волокна, а затем и синтетические волокна.

Принцип, использованный при получении нитрошелка, сохранился без изменения до настоящего времени и лежит в основе

^{*} См. прим. на стр. 10.

промышленного производства любого вида искусственного волокна. Он заключается в приготовлении вязкого раствора или расплава полимера (так называемый прядильный раствор, расплав), продавливании этого раствора (расплава) через тонкие отверстия (через фильеру), формовании волокна из струек раствора (или расплавленной массы) и последующей отделке и кручении полученной нити. Различия между отдельными способами получения искусственных и синтетических волокон заключаются в характере применяемого полимера и в условиях его переработки в волокно.

Способ получения искусственных целлюлозных волокон через азотнокислые эфиры целлюлозы (нитрошелк) не получил широкого применения. Легкая воспламеняемость и горючесть нитроцеллюлозы и обусловленная этим необходимость омыления первоначально получаемого нитроцеллюлозного волокна, связанная с большими потерями химических реагентов, высокая стоимость растворителей и неполная их регенерация, несовершенство технологического процесса, опасность работы и сравнительно невысокое качество получаемого волокна привели к тому, что производство нитрошелка не смогло конкурировать с производством искусственных целлюлозных волокон по методам, разработанным к концу XIX в. В различных странах было построено несколько заводов нитрошелка, которые, однако, к тридцатым годам текущего столетия постепенно прекратили работу. В тридцатых годах советскими инженерами были проведены большие работы по рационализации и удешевлению производства нитрошелка. Полученные ими результаты (значительное повышение скорости формования, разработка метода денитрации на бобинах и ликвидация тем самым мотального цеха и другие разработанные ими мероприятия) удешевили и упростили производство нитрошелка. Однако и этот усовершенствованный процесс оказался недостаточно конкурентоспособным по основным технико-экономическим показателям с производством другого типа искусственного целлюлозного волокна, получаемого переработкой растворов ксантогената целлюлозы, — вискозного волокна.

Ксантогенат целлюлозы — сложный эфир целлюлозы и дитиоугольной кислоты, растворимый в разбавленном растворе щелочи, был впервые синтезирован английскими исследователями Кроссом, Бивеном и Бидлом в 1891 г. В 1893 г. теми же исследователями был взят патент на получение вязких концентрированных растворов ксантогената целлюлозы в разбавленной щелочи, названных ими вискозой. Понадобилось еще 10 лет для того, чтобы Стирном, а затем Мюллером были разработаны составы прядильных ванн для формования волокна из вискозных растворов. В 1905 г. в Ковентри (Англия) было начато промышленное производство вискозного волокна, которое стало развиваться быстрыми темпами.

Метод производства вискозного волокна, в самом начале его разработки высоко оцененный Д. И. Менделеевым, получил в дальнейшем широкое применение. Доступность основного сырья (древесной целлюлозы) и вспомогательных материалов, используемых при получении волокна (едкий натр, серная кислота, сероуглерод),

сравнительно высокое качество получаемого волокна и возможность его дальнейшего улучшения явились основными причинами столь широкого развития его производства. В настоящее время производство вискозного волокна (шелк, кордная нить и штапельное волокно) составляет около 80% от мировой продукции всех видов искусственных и синтетических волокон.

Необходимо, однако, отметить, что производство вискозного волокна обладает принципиальным недостатком, который в условиях резкого увеличения количества производимого вискозного волокна приобретает все большее значение. Этот недостаток заключается во вредности производства вискозного волокна вследствие выделения в процессе формирования волокна значительных количеств сероуглерода и сероводорода, отравляющих воздух в производственных помещениях и в окружающей местности. В нашей стране, где охране здоровья трудящихся уделяется особое внимание, ведется целеустремленная исследовательская работа по устранению этого основного недостатка производства вискозного волокна.

Параллельно с производством вискозного волокна в конце XIX в. был разработан другой способ производства искусственных целлюлозных волокон, а именно получение из медно-аммиачных растворов целлюлозы так называемого медно-аммиачного волокна. Этот способ не получил широкого промышленного применения, и в настоящее время объем производства медно-аммиачного волокна составляет всего лишь около 1,5% от мирового производства искусственных волокон. Сравнительно незначительные масштабы производства медно-аммиачного волокна, которое по отдельным качественным показателям превосходит вискозное волокно, в известной степени объясняется тем, что способ его производства менее совершенен и более трудоемок, чем метод производства вискозного волокна.

После окончания первой мировой войны, ввиду необходимости использования больших запасов ацетилцеллюлозы, а также мощностей заводов по производству ацетилцеллюлозы, применявшейся в военной промышленности, был разработан метод производства ацетатного искусственного волокна путем переработки ацетоновых растворов ацетилцеллюлозы. В отличие от указанных выше видов искусственного волокна, ацетатное волокно состоит не из целлюлозы, а из ее уксуснокислого эфира — ацетилцеллюлозы. Ацетатный шелк имеет ряд качественных преимуществ перед гидратцеллюлозными волокнами, и его производство благодаря сравнительной простоте технологического процесса получает широкое развитие в тех странах, где имеются в достаточном количестве синтетическая уксусная кислота и уксусный ангидрид, являющиеся, наряду с целлюлозой, основными видами сырья для производства ацетилцеллюлозы.

К 1941 г. производство ацетатного шелка составляло около 9% от мирового производства искусственного волокна. В 1950 г. удельный вес производства ацетатного шелка достиг 16%, а в 1955 г. снизился до 9,6%.

Указанными видами искусственных волокон исчерпывается ассортимент волокон на основе целлюлозы и ее эфиров, производство которых получило значительное развитие. В последние годы некоторое развитие получило производство альгинового волокна, вырабатываемого из полиманнурановой кислоты.

В середине тридцатых годов текущего столетия было начато промышленное производство другого типа искусственного волокна, получаемого из белковых веществ, — казеинового волокна. В начальный период этого производства ему уделялось большое внимание, так как рассчитывали найти в казеиновом волокне полноценный заменитель шерсти, поскольку гидратцеллюлозные волокна по ряду практически важных показателей не могут заменить шерстяное волокно. Однако искусственные белковые волокна не получили широкого применения вследствие их низкой прочности, особенно в мокром состоянии, и ввиду нецелесообразности в большинстве случаев использования пищевых белков для производства волокна. В настоящее время мировое производство искусственных белковых волокон составляет всего 2500 т, т. е. меньше 0,2% от общего производства искусственных волокон.

В конце тридцатых годов текущего столетия начинается промышленное производство синтетических волокон.

Возможность организации промышленного производства этих волокон является результатом многолетних исследований больших коллективов ученых, инженеров и конструкторов, работавших в лабораториях крупных предприятий, научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений. Среди этих исследований важнейшее место занимала работа коллектива, возглавлявшегося Уоллесом Карозерсом (США), который впервые начал систематическую разработку методов синтеза различных классов синтетических волокнообразующих линейных полимеров и исследовал связь между строением синтетических полимеров и свойствами получаемых из них волокон. Непосредственным практическим результатом исследований Карозерса, продолжавшихся с 1929 по 1936 г., явилась разработка метода получения синтетического полиамидного волокна найлон.

В Советском Союзе работы по получению синтетических волокон были начаты П. П. Шорыгиным в Институте органической химии Академии наук СССР и затем продолжены В. В. Коршаком и С. Р. Рафиковым в том же институте. Почти одновременно работы по получению синтетических волокон были начаты на кафедре искусственного волокна Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева (З. А. Роговин, А. А. Стrepихеев и др.) и во Всесоюзном научно-исследовательском институте искусственного волокна.

Возникновение производства синтетических волокон означает начало принципиально нового этапа в производстве химических волокон. При получении искусственных волокон из природных высокомолекулярных соединений широкое изменение свойств этих волокон не представляется возможным, поскольку химическая природа ис-

ходного полимера и, в частности, характер связи между элементарными звеньями в макромолекуле не могут быть изменены. При синтезе высокомолекулярных соединений из мономеров принципиально возможно, изменяя характер мономера и условия синтеза, получать соединения любого состава и, следовательно, изменять свойства полимера и получаемых из него изделий в требуемом направлении. Поэтому с появлением синтетических волокон начинается становиться реальным решение заманчивой и практически очень важной задачи — получения волокон с новыми, заранее заданными свойствами.

Несмотря на то, что промышленное производство синтетических волокон насчитывает всего 15—20 лет, уже в настоящее время решена задача получения волокон, обладающих новыми свойствами (высокая гидрофобность, устойчивость к действию химических реагентов и микроорганизмов, эластичность, устойчивость к многократным деформациям, повышенная термостойкость) и представляющих большой интерес для ответственных технических целей.

Таблица 3

Производство различных видов искусственных и синтетических волокон

Волокна	1940 г.		1950 г.		1955 г.	
	в тыс. т	в % от общего производства	в тыс. т	в % от общего производства	в тыс. т	в % от общего производства
1. Искусственные:						
вискозное	998	89,4	1259	81,1	2027	88,86
медно-аммиачное	30	2,5	30	2,0	30	1,4
ацетатное	86	7,9	266	16,7	219	9,6
белковое	2	0,9	2,5	0,2	3	0,14
Всего искусственных волокон	1116	100	1557,5	100	2279	100,00
2. Синтетические:						
гетероцепные (полиамидные, полиэфирные)	2,5	—	55	—	165	65
карбоцепные (полимеры и сополимеры акрилонитрила, винилхлорида и других винильных мономеров)	—	—	20	—	89	35
Всего синтетических волокон	2,5	—	75	—	254	100

В настоящее время в производственных условиях вырабатывается 10—12 типов синтетических волокон, получаемых из различных синтетических полимеров. Из этих волокон наибольшее значение имеют полиамидные и полиэфирные волокна и волокна, получаемые из полимеров и сополимеров винилхлорида, а также из полимера нитрила акриловой кислоты.

Производство синтетических волокон находится только в начальной стадии развития. Возможности дальнейшего технического прогресса, в частности возможность синтеза полимеров и волокон с новыми свойствами, например с повышенной теплостойкостью, и получения полимеров из новых, более доступных видов сырья, очень велики.

В последние годы разработаны новые методы синтеза полимеров и модификации их свойств (получение блок- и привитых полимеров, изотактических полимеров). Использование этих полимеров для производства волокон безусловно даст новые, интересные и практически ценные результаты.

Удельный вес промышленного производства синтетических волокон пока еще сравнительно невелик, хотя выработка их непрерывно увеличивается.

В табл. 3 приведены данные о масштабах мирового производства различных видов искусственных и синтетических волокон.

2. ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ИСКУССТВЕННЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН В СССР

В нашей стране широкое промышленное производство искусственных волокон, так же как и организация ряда других новых отраслей промышленности, было начато в годы первой пятилетки.

Впервые вопрос о необходимости развития производства искусственного волокна в России был поставлен великим русским ученым Д. И. Менделеевым. В статье, опубликованной в газете «Россия» 18 августа 1900 г., подытоживая свои впечатления о посещении промышленной выставки в Париже, где впервые демонстрировались образцы вискозного шелка, он писал: «Пожелаем..., чтобы у нас не только скорее привилось это дело (производство вискозного шелка, З. Р.) и распространилось широко, потому что страна наша изобилует всякими растительными продуктами, не находящими себе приложения. При этом клетчатка не истощает почвы и для питания непригодна... Если бы мы отбросы (получаемые при переработке древесины, З. Р.) превратили в изделия из вискозы, особенно в волокна, то разбогатели бы побольше, чем от всей нашей торговли».

Однако эти пожелания Д. И. Менделеева, так же как и ряд его других больших планов и проектов, не могли быть реализованы в царской России. Царское правительство не было заинтересовано в широком промышленном развитии России. В дореволюционное время был построен (в 1909 г.) лишь один небольшой завод вискозного волокна (в 1927—1930 гг. он был расширен и полностью реконструирован).

За годы предвоенных пятилеток в Советском Союзе была создана сравнительно крупная промышленность вискозного волокна и построен ряд небольших заводов медно-аммиачного волокна. Были подготовлены квалифицированные кадры рабочих, инженерно-технических и научных работников, разработаны новые технологические процессы и методы производства искусственного волокна и тем самым созданы необходимые предпосылки для дальнейшего, еще более быстрого развития этой перспективной и важной отрасли промышленности в нашей стране.

Строительство новых предприятий искусственного волокна было прервано в годы Великой Отечественной войны. Временная оккупация немецко-фашистскими захватчиками части территории нашей страны привела к разрушению ряда действующих заводов искусственного волокна. Часть заводов была эвакуирована на восток, где они возобновили работу.

После войны промышленность искусственного волокна у нас в стране пришлось создавать почти заново.

Законом о пятилетнем плане восстановления и развития народного хозяйства на 1946—1950 гг. было предусмотрено полное восстановление разрушенных предприятий и строительство ряда новых заводов. В 1948 г. был достигнут довоенный уровень производства искусственного волокна.

К концу пятой пятилетки объем производства химических волокон в СССР составлял 110 тыс. т, что в 10 раз превышало производство этих волокон в 1940 г. Однако такое значительное увеличение масштабов производства, достигнутое за последние годы, оказалось далеко не достаточным в связи с непрерывно возрастающей потребностью в этих волокнах как для изготовления разнообразных высококачественных изделий широкого потребления, так и для применения в различных отраслях народного хозяйства. В целях удовлетворения спроса на химические волокна в шестой пятилетке будет осуществлено дальнейшее, еще более быстрое развитие этой отрасли народного хозяйства. За период 1956—1960 гг. производство химических волокон должно быть увеличено на 220 тыс. т и составить в 1960 г. 330 тыс. т. Прирост продукции за шестую пятилетку в 2 раза превысит объем производства химических волокон, достигнутый за предыдущие 25 лет. Прирост продукции химических волокон, который будет достигнут в 1960 г., по сравнению с 1955 г. обеспечит возможность дополнительного выпуска свыше 2 млрд. м ткани, или нескольких сотен миллионов трикотажных изделий, или корда для сотен тысяч автомобильных или авиационных шин.

Для решения этой большой и ответственной задачи в шестой пятилетке будет построен ряд новых крупных заводов химических волокон. Для оценки масштабов производства волокна на этих заводах можно указать, что выработка вискозного шелка на каждом из вновь строящихся заводов будет составлять около 75% от общего количества искусственных волокон, вырабатывавшихся у нас в стране в 1940 г., а производство вискозного штапельного волокна

на каждом новом заводе в среднем в три раза превысит эту величину.

В текущем пятилетии впервые будет вырабатываться в производственных условиях ряд новых типов синтетических волокон, обладающих специфически ценными свойствами. К таким волокнам относится полиамидное волокно анид (типа найлон), полиэфирное и полиакрилонитрильное волокно.

Основные причины, определяющие целесообразность и необходимость широкого развития производства искусственных и синтетических волокон, заключаются в следующем.

1. Высокая экономическая эффективность этой отрасли промышленности с народнохозяйственной точки зрения. Как показали расчеты, проведенные Всесоюзным научно-исследовательским институтом искусственного волокна (Г. Е. Биргер), производство искусственных волокон требует значительно меньших капиталовложений и трудовых затрат, чем производство пряжи из хлопка, не говоря уже о натуральном шелке.

Таблица 4

**Сравнительные затраты* при производстве пряжи из природного
и искусственного волокна**
(в условных единицах на 1 вес. единицу пряжи)

Показатели	Вискозный центрифугаль- ный шелк № 60	Пряжа хлопчатобумажная гребенная		Уток из натурального шелка (6-ниточный)
		№ 130.2	№ 101	
Трудовые затраты	100	320	227	1020
Капитальные затраты	100	240	105	450
Себестоимость в ценах 1940 г.	100	280	185	2080

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что общие трудовые затраты при производстве вискозного волокна в 2—3 раза ниже, чем при производстве хлопчатобумажной пряжи, и в 10 раз ниже, чем при производстве пряжи из натурального шелка.

2. Доступность исходного сырья и независимость производства от климатических условий. Как уже указывалось, исходным сырьем для получения основного вида искусственного волокна — вискозного волокна — является целлюлоза, выделяемая из древесины, имеющейся у нас в стране в практически неограниченных количествах. Для получения полиамидных волокон исходным сырьем являются бензол и фенол, получаемый из бензола синтетическим путем или выделяемый из каменноугольной смолы. Для производства других типов синтетических волокон исходным сырьем служат

* Включая затраты на получение исходных материалов для искусственного волокна и на организацию хлопководства, шелководства и т. п.

вещества, выделяемые из нефти (*n*-ксилол) или получаемые при ее переработке (этилен, пропилен), а также ацетилен.

Широкое промышленное производство искусственных и синтетических волокон возможно лишь при доступности не только основного исходного сырья, но и химических реагентов. Поэтому наличие широко развитой химической промышленности является необходимым условием развития производства искусственных и синтетических волокон.

Суммарный расход сырья и химикалий (без регенерации) для производства 1 кг искусственного волокна составляет 4—6 кг. При регенерации основных видов химикалий, что является обязательным условием рентабельного промышленного производства любого вида волокна, удельные расходы химикалий снижаются в 2—3 раза.

3. Возможность сильно увеличить ресурсы текстильного волокна и значительно расширить ассортимент получаемых изделий.

Химические волокна уже не являются суррогатом природных текстильных волокон, как их можно было рассматривать еще 25—30 лет назад. Большие результаты, достигнутые в последние годы в отношении улучшения качества химических волокон, дают все основания рассматривать их как полноценные текстильные волокна. Они имеют свои преимущества и недостатки по сравнению с природными волокнами и, соответственно, свои области применения.

Химические волокна могут производиться в виде:

1) нитей бесконечной длины, состоящих из большого числа скрученных элементарных волокон (искусственный шелк, или так называемые филаментарные нити, и кордная нить);

2) коротких отрезков (длиной 30—150 мм) нескрученных элементарных волокон (штапельное волокно);

3) нитей бесконечной длины, состоящих только из одного волокна (моноволокно).

Прядильные растворы, применяемые для производства волокон, могут быть использованы и для получения пленки. В некоторых случаях пленка производится на заводах химических волокон (например, вискозная пленка — целлофан).

Последующая текстильная переработка шелка и штапельного волокна существенно различна. Если крученая нить бесконечной длины представляет собой, по существу, готовую пряжу и может применяться непосредственно для переработки в ткацкие и трикотажные изделия, то штапельное волокно должно быть предварительно переработано в пряжу, из которой затем получают требующиеся изделия. На заводе химического волокна производство штапельного волокна значительно проще, чем шелка или кордной нити, — исключается процесс кручения и упрощаются отделочные операции. Резко повышается (в 10—50 раз) производительность основного агрегата — прядильной машины, на которой происходит формирование волокна. Целесообразность производства шелка или штапельного волокна и соотношения в объеме производства этих

видов волокон определяются конкретными технико-экономическими условиями, в частности соотношениями между мощностями прядильных и ткацких фабрик, а также ассортиментом выпускаемых изделий (особенно изделий из смеси природных и искусственных волокон). В тех случаях, когда необходимо значительно увеличить ресурсы текстильного сырья и имеются достаточные мощности прядильных фабрик, целесообразно развивать в первую очередь производство штапельного волокна.

Заводы по производству штапельного волокна имеют обычно в несколько раз большую мощность, чем заводы искусственного шелка. Если средняя производительность заводов по производству искусственного шелка в настоящее время составляет 15—25 тыс. кг в сутки, то производительность завода штапельного волокна доходит до 100—120 тыс. кг в сутки.

В 1955 г. из общего количества мировой продукции искусственных волокон 42% составил шелк и 58% штапельное волокно. У нас в стране успешно развивается производство как филаментарных нитей, так и штапельного волокна.

Благодаря простоте технологического процесса стоимость штапельного волокна в среднем в два раза ниже, чем филаментарной нити.

Моноволокно — особый вид волокна, получивший известное промышленное значение только в последние годы при переработке синтетических полимеров, обладающих высокими эластическими свойствами. Его получают в тех случаях, когда по условиям переработки полимера производство нити, состоящей из большого числа элементарных волокон, затруднено или вообще невозможно. Так, например, при переработке поливинилиденхлорида или сополимера винилхлорида и винилиденхлорида продавливанием размягченного полимера пока получается только моноволокно, используемое для изготовления обивочных и декоративных тканей.

В ряде случаев моноволокно производится из расплава тех полимеров, которые обычно используются для формирования нити, состоящей из большого числа элементарных волокон. Значительное применение для этой цели получило полиамидное волокно, обладающее наиболее высокой эластичностью.

В последнее время начинают применять полиамидное моноволокно высокого номера (300—450) для изготовления чулок и некоторых других трикотажных изделий. Применение моноволлокна дает большую экономию, так как при его производстве полностью исключается процесс кручения, необходимый при производстве волокон, состоящих из большого числа элементарных волокон. Однако области использования моноволлокна ограничены.

4. Возможность получать волокна с новыми свойствами, которых нет у природных волокон, что позволяет применять химические волокна для новых целей.

В настоящее время из общего количества производимых искусственных и синтетических волокон для изготовления текстильных изделий широкого потребления расходуется не более 65—75%.

Остальное количество используется для производства технических изделий — кордной нити и ткани, электроизоляционных и фильтровальных материалов, рыболовных снастей.

Из областей технического применения наибольшее значение имеет использование искусственных и синтетических волокон для производства кордной нити и ткани.

Для производства кордной нити применяются искусственные и синтетические волокна низкого номера, повышенной прочности и высокой крутки. Кордная нить и вырабатываемая из нее ткань используются в качестве каркаса при изготовлении пневматических автомобильных шин и авиашин. До конца тридцатых годов текущего столетия для изготовления кордной пряжи применялся исключительно хлопок высших сортов. Однако при дальнейшем развитии авто. и авиастроения и появлении новых типов машин, для которых резко повысились требования к механической прочности шин и надежности их работы, хлопковая кордная пряжа уже не могла полностью обеспечить выполнение этих требований. Решение этой задачи стало возможным только путем производства кордной пряжи из искусственного целлюлозного волокна (в частности, вискозного), а также из синтетического полиамидного или полиэфирного волокна.

По сравнению с хлопковым кордом из коротких волокон, основными преимуществами кордной нити непрерывной длины, обеспечивающими его более высокие эксплуатационные качества, являются меньшее трение и, соответственно, меньшее выделение тепла в процессе эксплуатации (по-видимому, благодаря наличию непрерывных элементарных нитей), более высокая теплоустойчивость и повышенная усталостная прочность этого волокна и, как следствие, замедление его разрушения в условиях эксплуатации.

Замена хлопкового корда вискозным дает значительный эффект. Благодаря большей прочности и меньшему разрушению каркаса из вискозного корда повышается в среднем на 20—40% пробег шин, что эквивалентно соответствующему уменьшению расхода шин. Кроме того, могут быть уменьшены габарит и вес шин, что также дает дополнительную экономию каучука.

Промышленное производство синтетических волокон, обладающих новыми свойствами, определило и новые области применения этих волокон. Так, например, организация производства волокон, обладающих незначительной гидрофильностью, — триацетатного волокна, полиэтиленового, поливинилхлоридного и т. д., — сделала возможным использование их для получения высококачественных электроизоляционных материалов.

Только при применении синтетических волокон стало возможным изготовление негниющих рыболовных снастей и других изделий, вполне устойчивых к действию микроорганизмов.

Появление синтетических волокон создало возможность решения и другой важной народнохозяйственной задачи — получения тканей, устойчивых к действию разбавленных и концентрированных минеральных кислот и щелочей.

Следовательно, в настоящее время искусственные и синтетические волокна являются не только полноценным материалом для изготовления высококачественных текстильных изделий, но и материалом, имеющим большое значение для многих важнейших отраслей народного хозяйства.

Промышленность химических волокон находится в процессе интенсивного технического развития. Наши ученые и инженеры много сделали в отношении научного обоснования и объяснения отдельных технологических процессов и разработки новых, более рациональных и экономичных методов производства.

Однако предстоит сделать еще больше. Достигнутые результаты далеко не достаточны в свете тех больших задач, которые поставлены перед промышленностью химических волокон у нас в стране.

Для получения принципиально новых результатов и обеспечения непрерывного технического прогресса в производстве химических волокон необходимо дальнейшее расширение объема научных работ и организация систематических, продуманных, целеустремленных исследований в этой области. Немного имеется отраслей промышленности, где была бы так очевидна непосредственная связь между масштабами, глубиной и направлением научных исследований и техническим прогрессом в промышленности, как это имеет место в промышленности химических волокон. Поэтому для обеспечения дальнейшей рационализации производства химических волокон, улучшения их качества и, особенно, для создания новых типов синтетических волокон, обладающих новыми свойствами, решением Правительства предусмотрено создание в шестой пятилетке двух новых больших научно-исследовательских институтов по химическим волокнам и исходным продуктам, необходимым для производства этих волокон.

Промышленность химических волокон имеет очень большие возможности как в отношении дальнейшего повышения качества и потребительской ценности получаемых изделий, что является одной из важнейших задач, так и в отношении рационализации и удешевления технологических процессов производства и уменьшения расхода сырья и вспомогательных материалов.

Многие производственные приемы и методы работы устарели, ряд представлений о механизме и сущности процессов, которые недавно казались обоснованными и бесспорными, в настоящее время уже опровергается результатами исследовательских работ, намечающих новые, более совершенные методы производства.

Отдельные примеры, иллюстрирующие это положение применительно к промышленности химических волокон, приведены в этой книге. Перед нами стоят большие задачи, решение которых закрепит ведущую в техническом отношении роль советской промышленности химических волокон. Решение этих задач в кратчайшие сроки должно являться делом чести большого коллектива исследователей, инженерно-технических работников и рабочих советской промышленности химических волокон.

Глава II

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРИРОДНЫМ И СИНТЕТИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРАМ, ПРИМЕНЯЕМЫМ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Для производства искусственных и синтетических волокон могут быть применены природные и синтетические высокомолекулярные соединения, удовлетворяющие определенным требованиям. Эти требования, обеспечивающие получение волокон с высокими механическими свойствами, заключаются в следующем:

- 1) сравнительно высокий молекулярный вес (высокая степень полимеризации);
- 2) вытянутая (асимметрическая) форма макромолекул и отсутствие химических связей между ними;
- 3) наличие, как правило, полярных групп в макромолекуле;
- 4) способность растворяться и образовывать концентрированные растворы или плавиться и переходить в вязко-текучее состояние без разложения.

Кроме того, решающее значение для использования полимеров различных классов для промышленного получения волокон имеет доступность исходных материалов и наличие широкой сырьевой базы для их получения*.

Остановимся вкратце на значении этих показателей.

1. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС (СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ)

Молекулярный вес высокомолекулярных соединений, применяемых для получения искусственных и синтетических волокон, имеет большое значение. От молекулярного веса полимера зависят усло-

* Необходимо отметить, что понятие о доступности исходных материалов, особенно при производстве синтетических волокон, имеет до известной степени условный характер. Достигнутый в настоящее время уровень развития промышленности органического синтеза обеспечивает возможность разработки дешевых и доступных методов многотоннажного производства разнообразных материалов, выработка которых несколько лет назад ограничивалась ничтожными количествами, необходимыми для лабораторных экспериментов (синтез капролактама и гексаметилендиамина для производства полиамидных волокон, терефталевой кислоты для производства полиэфирных волокон, диметилформамида для производства полиакрилонитрильного волокна и т. д.).

вия формования и в известной степени механические свойства получаемых волокон, а также их потребительская ценность.

Для соединений одного и того же полимергомологического ряда от молекулярного веса (степени полимеризации) зависит следующее:

1. Возможность получения нитей и пленок из растворов полимера или из его расплава. При применении полимера, молекулярный вес и степень полимеризации которого ниже определенной величины, получение нитей и пленок, обладающих достаточной механической прочностью и эластичностью, не представляется возможным.

Минимальное значение степени полимеризации, при котором может быть получено прочное волокно с упорядоченной структурой, зависит от химического строения полимера и от характера полярных групп в элементарном звене. Для препаратов целлюлозы и ее эфиров эта минимальная степень полимеризации составляет 250—300, для поливинилхлорида — 500—700, а для полиамидов снижается до 100—200.

2. Прочность и эластичность волокон. Механические свойства волокон в известной мере зависят от степени полимеризации полимера, из которого они получены *. Эта зависимость наиболее отчетливо выявляется в природных волокнах, для которых изменение конфигурации макромолекул и их взаимного расположения путем вытягивания волокна представляет большие затруднения.

У природных волокон при одной и той же структуре волокна степень полимеризации влияет на основные показатели их свойств — разрывную прочность, удлинение, устойчивость к действию многократных деформаций, изменяющихся по величине и по знаку, и к истиранию. При понижении степени полимеризации (в результате частичной деструкции макромолекулы) до известного предела прочность природных волокон не изменяется; при дальнейшем понижении степени полимеризации происходит закономерное, все более значительное понижение прочности волокна, а ниже определенного значения степени полимеризации волокно полностью теряет прочность и рассыпается в порошок.

Еще больше влияет степень полимеризации на устойчивость волокон к многократным деформациям, характеризующуюся числом двойных изгибов, выдерживаемых волокном, а также к истиранию. Как показано на рис. 1, число двойных изгибов, выдерживаемых хлопковым волокном, при значениях степени полимеризации ниже 1200—1400 закономерно понижается.

Для искусственных и синтетических волокон влияние степени полимеризации полимера на механические свойства волокна выявляется менее отчетливо. В процессе формования волокна и после-

* Механические свойства химических волокон зависят не только от величины и формы макромолекул, но и от надмолекулярной структуры волокон — характера агрегатов макромолекул, их плотности, величины, взаимного расположения в волокне.

дующей его обработки (вытягивание) возможно в широких пределах изменять структуру волокна, величину агрегатов макромолекул и степень ориентации макромолекул в нем. Изменением структуры искусственного волокна можно увеличить его прочность в 2—3 раза, причем степень полимеризации остается без изменения. Поэтому влияние структуры химического волокна на его прочность может иногда перекрывать влияние степени полимеризации*.

Однако и для химических волокон понижение степени полимеризации ниже определенного предела связано со значительным снижением прочности, а также удлинения волокна и его устойчивости к многократным деформациям, причем ухудшение механических свойств уже не может быть устранено изменением структуры волокна или степени ориентации макромолекул. Для искусственных волокон, получаемых из целлюлозы или ее эфиров, такое понижение механических свойств имеет место при значениях степени полимеризации ниже 250—300.

3. Вязкость концентрированных (прядельных) растворов. У полимеров, макромолекулы которых имеют вытянутую форму, с повышением степени полимеризации резко повышается вязкость растворов, особенно концентрированных. Для формирования искусственных и синтетических волокон применяются в большинстве случаев концентрированные растворы, содержащие от 6 до 30% полимера. В таких растворах имеет место интенсивное взаимодействие между растворенными макромолекулами и, как следствие, происходит значительное структурирование растворов. Уже сравнительно небольшое повышение степени полимеризации полимера вызывает резкое повышение вязкости растворов при одной и той же их концентрации (эквиконцентрированные растворы). Так, например, повышение степени полимеризации ацетилцеллюлозы с 300 до 500 увеличивает вязкость 20%-ного раствора в ацетоне в 3—5 раз.

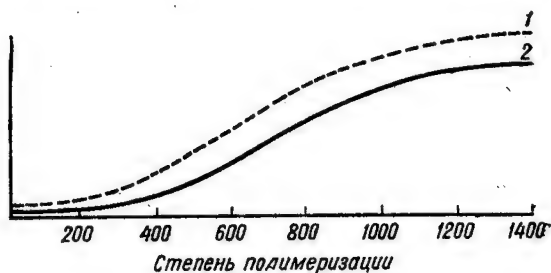


Рис. 1. Влияние степени полимеризации на прочность хлопкового волокна и устойчивость к многократным деформациям:

1 — число двойных изгибов; 2 — прочность

* Необходимо, однако, отметить, что разрывная прочность волокна еще не вполне характеризует устойчивость волокна к другим воздействиям, имеющим место в процессе эксплуатации изделий, в частности к истиранию и к многократным деформациям (стр. 140). Большое значение имеет также и интенсивность изменения прочности волокна в процессе эксплуатации, в частности при стирках. Систематические исследования влияния молекулярного веса полимеров, образующих искусственные и синтетические волокна, на эти важнейшие эксплуатационные свойства волокна до настоящего времени не проведены.

Повышенная вязкость прядильных растворов создает затруднения при их переработке. Как будет указано ниже, с повышением вязкости прядильных растворов необходимо увеличить давление при их фильтрации, что обуславливает усложнение аппаратуры и коммуникаций. Для получения прядильных растворов нормальной вязкости, применяя полимеры высокой степени полимеризации, пришлось бы понизить концентрацию полимера в растворе, но это явно нецелесообразно, так как увеличился бы расход растворителей и количество аппаратов, необходимых для приготовления прядильных растворов. Эти обстоятельства являются основной причиной, ограничивающей возможность применения полимеров высокой степени полимеризации для получения искусственных и синтетических волокон.

Для получения искусственных и синтетических волокон необходимо применять полимеры не максимальной, а оптимальной степени полимеризации, при использовании которых уже обеспечивается получение прочных и эластичных волокон и в то же время еще сохраняются достаточная экономичность и простота переработки прядильных растворов (высокая концентрация полимера в растворе при сравнительно невысокой вязкости раствора).

Как показано в последнее время [1], повышение молекулярного веса полимера, используемого для производства волокон, выше определенного оптимума не только не улучшает, но в ряде случаев значительно ухудшает свойства получаемых волокон. Этот, на первый взгляд неожиданный, факт объясняется тем, что при повышении молекулярного веса полимера и соответственно снижении его концентрации в прядильном растворе образуются более рыхлые

Таблица 5

Степень полимеризации полимеров, применяемых для получения искусственных и синтетических волокон

Полимер	Степень полимеризации		Молекулярный вес (округленно)	
	в исходном материале	в получаемом волокне	в исходном материале	в получаемом волокне
Целлюлоза	800—1 000	300—400	140 000—162 000	50 000—65 000
Ацетицеллюлоза . .	300—400	300—400	75 000—100 000	75 000—100 000
Казеин	1 000—1 500	300—500	100 000—150 000	30 000—50 000
Хлорированный поливинилхлорид . .	800—1 000	800—1 000	64 000—80 000	64 000—80 000
Полиакрилонитрил . .	1 000—2 000	1 000—2 000	53 000—106 000	53 000—106 000
Поликапролактam (капрон)	100—200	100—200	11 000—22 000	11 000—22 000
Продукт поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (найлон, анид)	50—100	50—100	11 000—22 000	11 000—22 000

агрегаты макромолекул. Наличие таких агрегатов приводит к получению волокон менее плотной и менее упорядоченной структуры, обладающих пониженным комплексом свойств.

Оптимальная степень полимеризации зависит от природы полимера и условий его переработки в волокно.

Чем больше число полярных групп в элементарном звене макромолекулы полимера и чем сильнее взаимодействие между макромолекулами или их агрегатами, тем ниже оптимальная степень полимеризации. Как правило, степень полимеризации полимеров, используемых для получения волокна, должна быть ниже, чем полимеров для получения пластических масс, и выше, чем полимеров для производства лаков и пленок. Необходимо учитывать также, что в процессе получения волокон из природных полимеров (целлюлоза, белки) всегда происходит частичная деструкция макромолекул полимера, т. е. снижение степени полимеризации. У синтетических полимеров такое понижение степени полимеризации в процессах получения волокон, как правило, не происходит (табл. 5).

Для определения молекулярного веса полимеров, применяемых в производстве химических волокон, используются общие методы, применяемые в химии высокомолекулярных соединений*.

2. ФОРМА МАКРОМОЛЕКУЛ

Одной из характерных особенностей высокомолекулярных соединений, отличающих их от низкомолекулярных веществ, является возможность значительного изменения формы макромолекул как в процессе синтеза, так и при различных воздействиях на полимер в твердом состоянии или в растворе. В зависимости от формы макромолекулы полимеров могут быть разделены на следующие группы (рис. 2):

А — линейные (неразветвленные): а — высокой степени асимметрии, б — низкой степени асимметрии;
Б — разветвленные;
В — сферические.

Особую группу составляют полимеры, у которых связь между макромолекулами осуществляется химическими, а не межмолекулярными силами (так называемая сетчатая структура полимеров). Полимеры, имеющие сетчатую структуру, не растворяются

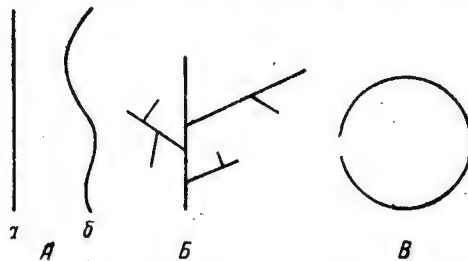


Рис. 2. Схема строения макромолекул различной формы

* Подробно о методах определения молекулярного веса полимеров см. В. В. Коршаков, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1950.

и не плавятся, и поэтому использование их для получения волокон при существующих в настоящее время методах формования не представляется возможным. Отсутствие химических связей между макромолекулами является пока неизменным условием возможности использования полимеров для производства волокон.

Для полимеров, у которых связь между макромолекулами осуществляется межмолекулярными силами, форма молекул оказывает большое влияние на свойства получаемых волокон. При одинаковом составе элементарного звена и одной и той же средней степени полимеризации форма макромолекул влияет на суммарную величину межмолекулярных сил, а тем самым на растворимость полимера и механические свойства получаемых нитей и пленок. Чем более вытянутую форму имеют макромолекулы, тем сильнее взаимодействие между ними, тем больше плотность образующихся агрегатов макромолекул, ниже растворимость полимера, выше вязкость прядильных растворов и тем выше при одинаковой структуре волокна прочность получаемых волокон.

Чем меньше степень асимметрии макромолекул, тем менее пригоден полимер для получения химических волокон. Поэтому сравнительно высокий молекулярный вес полимера является необходимым, но еще не достаточным условием возможности применения полимеров для производства химических волокон.

Различной формой макромолекул объясняется тот факт, что из двух полисахаридов, широко распространенных в природе, — целлюлозы и крахмала, для получения искусственного волокна может быть применена только целлюлоза, хотя крахмал имеет такой же высокий молекулярный вес, как и целлюлоза. В отличие от целлюлозы, крахмал (точнее амилопектин, входящий в состав крахмала) имеет разветвленную форму макромолекулы. Поэтому в крахмале прочность связи между макромолекулами меньше, чем в целлюлозе, вследствие чего крахмал растворим в разбавленном растворе щелочи, а при определенной степени полимеризации даже в воде, в то время как целлюлоза в этих веществах нерастворима. Получение прочных волокон и пленок из крахмала невозможно.

Различная форма макромолекул характерна также для белков. Если казеин и зеин, макромолекулы которых имеют линейную и сравнительно вытянутую форму, используются для получения искусственных волокон, то применение для этой цели фибрина не представляется возможным несмотря на его высокий молекулярный вес, так как макромолекулы его имеют сферическую форму. Также и для синтетических полимеров (в зависимости от условий синтеза) могут быть получены препараты с различной формой макромолекул и с различной степенью их разветвления.

Для полимеров, макромолекулы которых имеют линейную форму, степень асимметрии макромолекул может изменяться в зависимости от различных факторов (условия вытягивания волокна, ориентации и релаксации макромолекул и их агрегатов в волокне в набухшем состоянии, изменение концентрации полимера в растворе, характер растворителя, температура раствора и т. д.). Необ-

ходимо отметить, что представление о форме макромолекул тех или иных полимеров характеризует только среднестатистическую величину. В конденсированной фазе и особенно в растворе всегда имеются макромолекулы различных конфигураций, а также агрегаты макромолекул различной плотности и величины, способные к взаимным переходам в зависимости от внешних условий и воздействий.

Не меньшее влияние на свойства волокна оказывает наличие разветвлений в макромолекуле синтетического полимера, а также регулярность его строения.

Как показано в последнее время [2], при применении для формирования волокна полимеров, характеризующихся стереорегулярной структурой и полным отсутствием боковых ответвлений в цепи (так называемые стереорегулярные, или изотактические, полимеры) и обеспечивающих тем самым наиболее плотную упаковку макромолекул или их агрегатов в волокне, комплекс свойств получаемых волокон (механические свойства, теплостойкость, эластичность) резко улучшается.

Определение характера связи между макромолекулами, степени асимметрии и формы макромолекул может быть произведено применением комбинированных методов исследования.

Наличие химических связей между макромолекулами может быть установлено только качественно. Полимер, имеющий сетчатую структуру, не растворяется и не плавится. Это свойство полимера и считают обычно признаком наличия химических связей между макромолекулами.

Наличие линейной или разветвленной формы макромолекул полисахаридов может быть установлено параллельным определением степени полимеризации химическими методами (по содержанию концевых групп) и осмотическим или вискозиметрическим методом. При наличии разветвленных макромолекул значение степени полимеризации, определенное по содержанию концевых групп, значительно ниже, чем определенное при помощи физико-химических методов. Для синтетических карбоцепных полимеров, не содержащих на концах макромолекул характерных функциональных групп, определение разветвленности макромолекул представляет большие затруднения. Этот вопрос может быть выяснен до известной степени только исследованием состава продуктов деградации полимера или использованием метода инфракрасной спектроскопии.

Степень асимметрии макромолекул, имеющих линейную форму, может быть определена путем исследования полимеров в ультрацентрифуге или диффузионным методом. Некоторые выводы о форме макромолекул могут быть получены параллельным определением степени полимеризации по осмотическому и вискозиметрическому методам. Для одного и того же полимера, чем выше значение степени полимеризации, определяемое осмотически, по сравнению с результатами, получаемыми на основании вискозиметрических определений, тем меньше степень асимметрии макромо-

лекул. Эти параллельные определения могут производиться только для фракционированных препаратов.

В табл. 6 схематически сопоставлены результаты, получаемые при определении формы макромолекул (при одинаковом молекулярном весе полимера) по различным методам.

Таблица 6

Влияние формы макромолекул на результаты определения молекулярного веса по различным методам

Характер связи между макромолекулами	Форма макромолекул	Растворимость	Вязкость раствора	Результаты определений молекулярного веса		
				по концевым группам*	осмотическим методом	вискозиметрическим методом
1. Имеется некоторое количество химических связей	Не может быть определена	Не растворяются		При помощи физико-химических методов не может быть определен		
2. Только межмолекулярные силы	а) Линейная высокой степени асимметрии	Растворимы	Высокая	Высокий	Высокий	Высокий
	б) Линейная низкой степени асимметрии	То же	Ниже, чем для 2,а	То же	То же	Ниже, чем для 2,а
	в) Разветвленная	"	Ниже, чем для 2,а и 2,б	Ниже, чем для 2,а и 2,б	"	То же

3. НАЛИЧИЕ ПОЛЯРНЫХ ГРУПП В МАКРОМОЛЕКУЛЕ

Характер функциональных групп в макромолекуле полимера определяет интенсивность взаимодействия между отдельными звеньями макромолекул, осуществляемого межмолекулярными силами. Чем больше число полярных групп и чем больше полярность этих групп, тем сильнее взаимодействие между макромолекулами, выше степень асимметрии макромолекул и больше, при одной и той же структуре, прочность получаемого волокна.

Наиболее интенсивное взаимодействие между отдельными макромолекулами осуществляется посредством так называемых водородных связей. Водородная связь образуется при взаимодействии атомов водорода через атомы электроотрицательных элементов, в частности кислорода. Энергия взаимодействия посредством водородных связей в 2—3 раза больше, чем энергия взаимодействия посредством других типов межмолекулярных сил, и составляет 6—8 кал/мол. В природных полимерах (целлюлоза, белки) имеются

* Неприменим для синтетических карбоцепных полимеров.

полярные группы, обуславливающие сильное межмолекулярное взаимодействие, в частности образование водородных связей. Наличие боковых групп в молекуле полимера уменьшает возможность образования водородных связей и, соответственно, уменьшает взаимодействие между макромолекулами. Этот эффект выражен тем более отчетливо, чем больше величина боковых групп. Поэтому, как правило, для эфиров целлюлозы с увеличением кислотного или спиртового радикала понижается прочность получаемых волокон и повышается их удлинение.

Все природные и большинство синтетических полимеров, используемых для получения волокон, содержат полярные группы.

Однако, как показано в последние годы, в отдельных случаях наличие полярных групп не обязательно для получения высококачественных волокон. В 1956 г. получено высокопрочное волокно из полимера, не содержащего полярных групп, — полипропилена, имеющего стереорегулярное строение. По-видимому, плотная упаковка неполярных макромолекул стереорегулярных (изотактических) полимеров обуславливает возможность получения прочного волокна из этих полимеров. Дальнейшее изучение причин этого очень важного факта представляет большой интерес.

4. РАСТВОРИМОСТЬ И ПЛАВКОСТЬ

Этот показатель является одним из важнейших, определяющих практическую пригодность полимера для получения из него волокна при использовании применяемых в настоящее время методов формования. Для того чтобы полимер мог быть использован в производстве химических волокон, требуется не только полная его растворимость, но и получение из него концентрированных вязких растворов, или же плавление полимера, или перевод его в вязкотекучее состояние при повышенных температурах без разложения.

Синтетические полимеры некоторых типов, например поливинилхлорид, обладают ограниченной растворимостью, т. е. их насыщенные растворы в известных доступных растворителях имеют низкую концентрацию (1—2%); такие растворы не могут быть применены для получения волокон. Поэтому полимеры этих типов не могли быть использованы для получения волокон до тех пор, пока путем изменения их состава (получение сополимеров) или применения новых растворителей (например, тетрагидрофурана) не удалось значительно повысить концентрацию полимера в растворе.

Способность образовывать концентрированные вязкие растворы является, однако, недостаточным условием для практического использования полимеров в производстве искусственных и синтетических волокон. Необходимо, чтобы в качестве растворителей могли быть применены реагенты, достаточно доступные и удовлетворяющие ряду технологических требований. Так, например, концентрированные вязкие растворы полиамидов могут быть полу-

чены растворением этих полимеров в концентрированных минеральных кислотах или в крезоле, однако применение этих реагентов в качестве растворителей экономически нецелесообразно и технологически мало приемлемо.

Разработаны также методы получения волокон переработкой не концентрированных растворов полимеров, а их расплавов, обладающих высокой вязкостью. При использовании этих методов увеличивается количество типов полимеров, которые могут быть применены для получения волокон. Так, например, промышленное производство полиамидных и полиэфирных волокон стало возможным только при применении метода формования волокна из расплава.

До настоящего времени известно только ограниченное число полимеров, в основном синтетических, которые плавятся при высоких температурах без одновременного разложения. Природные полимеры (белки и целлюлоза) при повышенных температурах (150—200°) не плавятся, а разлагаются, большинство эфиров целлюлозы также разлагается. Некоторые препараты эфиров целлюлозы (ацетилцеллюлоза, этилцеллюлоза), полученные в особых условиях, могут, по-видимому, плавиться без разложения.

Большинство карбоцепных синтетических полимеров, используемых для получения волокна, термопластичны. При повышении температуры они размягчаются, но не плавятся. Температура плавления этих полимеров выше, чем температура их разложения. Для некоторых типов карбоцепных полимеров разработаны методы формования волокон из размягченного (пластичного) полимера.

В последнее время получено волокно из неплавкого и нерастворимого карбоцепного полимера — политетрафторэтилена, обладающего незначительной термопластичностью, переработка которого указанными выше методами не представляется возможной. Для получения волокон из суспензий таких полимеров разрабатываются особые методы формования.

Дальнейшая разработка метода формования волокон из суспензий неплавких и нерастворимых полимеров даст возможность дополнительно расширить число полимеров, которые могут быть использованы для производства химических волокон.

5. ДОСТУПНОСТЬ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Промышленность искусственных и синтетических волокон является крупным, многотоннажным производством. Масштабы производства отдельных видов химических волокон — десятки и сотни тысяч тонн в год. Поэтому, естественно, исходным материалом для производства химических волокон могут являться только те полимеры, которые имеются в массовом количестве или получение которых может быть организовано в промышленных масштабах на основе доступного многотоннажного сырья.

В Советском Союзе имеются необходимые сырьевые ресурсы для крупного промышленного производства как искусственных, так

и синтетических волокон. Преимущества социалистического планового хозяйства, возможность комплексного использования сырья и рационального применения отходов значительно расширяют сырьевые ресурсы для производства искусственных и синтетических волокон.

Наиболее важным сырьем для производства искусственных волокон является целлюлоза. Целлюлоза, пригодная для производства искусственного волокна, может быть выделена из различных целлюлозосодержащих материалов: хлопка, хлопкового пуха, древесины, а также из соломы и других сельскохозяйственных отходов. Сырьевые ресурсы для выделения целлюлозы в Советском Союзе практически не ограничены.

Целлюлоза удовлетворяет изложенным выше технологическим требованиям, которые предъявляются к высокомолекулярным соединениям, используемым для производства искусственного волокна. Высокая степень полимеризации, линейная и сравнительно вытянутая форма макромолекул, наличие полярных гидроксильных групп, обеспечивающих образование водородных связей между макромолекулами, растворимость целлюлозы и ее эфиров в доступных растворителях обуславливают то особое значение, которое имеет целлюлоза в качестве сырья для производства искусственного волокна.

Из других полисахаридов промышленное значение для производства искусственного волокна могут иметь полиуроновые кислоты, в частности альгиновая кислота. Эти продукты могут быть выделены из морских водорослей, количество которых в морях Советского Союза очень велико. Использование полиуроновых кислот не получило, однако, до настоящего времени широкого развития.

Значительно более сложен вопрос о целесообразности применения для производства искусственного волокна другого типа природных полимеров — белков. Некоторые типы белков не могут быть использованы из-за того, что они не удовлетворяют приведенным выше технологическим требованиям (они имеют сферическую форму макромолекул и плохо растворимы). Использование же белков, которые обладают требуемыми свойствами, в ряде случаев нецелесообразно с народнохозяйственной точки зрения, так как они являются пищевыми продуктами. Это относится почти ко всем белкам, получившим до настоящего времени практическое применение для производства искусственных волокон (казеин, белок сои). Целесообразнее использовать для промышленного производства искусственных белковых волокон непищевые белки, выделяемые из растительных материалов (люпин, чина и др.). Однако успешное решение этой задачи, которое привело бы к созданию надежной и доступной сырьевой базы для производства белковых волокон, наталкивается на ряд серьезных технологических затруднений.

Известное значение может иметь также использование некоторых отходов (рыбная мука, перья и т. д.). Однако в этом направлении проведены только предварительные опыты. По-видимому,

производство искусственных белковых волокон не имеет перспектив широкого развития в ближайшие годы.

Из синтетических высокомолекулярных соединений ряд классов полимеров не может быть использован для получения синтетических волокон, так как они не удовлетворяют изложенным выше требованиям. Это относится, например, к продуктам полимеризации диеновых углеводородов (чрезмерно высокая пластичность и низкая прочность), продуктам поликонденсации фенола или мочевины с формальдегидом (низкая степень полимеризации, нерастворимость и неплавкость).

Намеченное в шестом пятилетнем плане значительное развитие производства синтетических волокон у нас в стране обеспечивается широкой сырьевой базой. Развивающаяся в Советском Союзе промышленность тяжелого органического синтеза обеспечивает возможность развития производства синтетических волокон на основе использования продуктов переработки газов крекинга или пиролиза нефти, а также ацетилен.

На использовании этих продуктов, в частности этилена и ацетилен, основывается производство всех видов синтетических карбоцепных волокон, в частности полиакрилонитрильного волокна.

Для производства полиамидных волокон, необходимость широкого развития которого определяется высоким качеством получаемых изделий, основным исходным материалом пока является фенол. В результате промышленного освоения синтетических методов получения фенола [3] этот продукт достаточно доступен и может служить исходным сырьем для организации крупного, многотоннажного производства. Кроме того, для получения полиамидных волокон может быть использовано в качестве исходного материала другое доступное сырье — бензол, циклогексан, а также фурфурол, получаемый переработкой сельскохозяйственных отходов.

Производство другого вида высококачественного синтетического гетероцепного волокна — полиэфирного волокна, основывается на переработке *n*-ксилола, выделяемого из нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, З. А. Зазулина, «Текстильная промышленность», № 2, 18 (1955).
2. G. Natta, Chemistry a. Industry, № 10, 296 (1956); J. Pol. Sci., XVI, 1436 (1955); H. Mark, Chemistry a. Industry, № 7, 205 (1956).
3. Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев, «Химическая наука и промышленность», 1, № 3, 287 (1956).

Глава III

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Прядильными растворами называются вязкие концентрированные растворы полимеров, применяемые для формования волокон. Получение прядильных растворов — обязательная стадия технологического процесса производства искусственных и большинства синтетических волокон. Только при получении полиамидного волокна или других гетероцепных синтетических волокон формованием из расплава или некоторых типов термопластичных карбоцепных волокон из вязко-текучего состояния необходимость приготовления прядильных растворов отпадает.

Процесс растворения высокомолекулярных соединений и свойства получаемых разбавленных, а также концентрированных растворов подвергались в последние годы систематическому исследованию.

Не останавливаясь подробно на этом вопросе, излагаемом в других курсах, а также в специальных монографиях и статьях [1], укажем только основные положения, имеющие существенное значение для понимания условий получения прядильных растворов и регулирования их свойств.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Возможность растворения высокомолекулярных соединений определяется двумя факторами: энергетическим и энтропийным.

Влияние энергетического фактора приводит к разрыву межмолекулярных связей в полимере в результате взаимодействия активных функциональных групп макромолекул с растворителем (процесс сольватации). При разрыве этих связей становится возможным переход в раствор отдельных макромолекул или, что более вероятно, ассоциированных групп молекул (агрегатов).

Влияние энтропийного фактора приводит к осуществлению возможности (в результате смешения молекул полимера с молекулами растворителя) размещения в растворе макромолекул полимера или растворителя большим числом способов, чем в конденсированной фазе, аналогично тому, как это происходит при смешении двух жидкостей. В результате смешения полимера с растворителем

возрастает энтропия системы и повышается ее термодинамическая устойчивость.

Для различных классов полимеров при применении в качестве растворителей различных соединений влияние указанных факторов на процесс растворения выявляется в разной степени. Известен ряд случаев, когда растворение полимеров осуществляется преимущественно, или почти исключительно, в результате действия энтропийного фактора. В этих случаях процесс сольватации имеет второстепенное значение, а иногда растворение полимера происходит вообще без заметной сольватации его молекул. Такой механизм имеет место при растворении полимеров, не содержащих полярных групп, в неполярных растворителях (например, растворение каучука в бензоле) и особенно при растворении полимера в его гидрированном мономере (например, растворение полиизобутилена в изооктане) [2].

При растворении полимеров, макромолекулы которых содержат полярные функциональные группы, большое, а в ряде случаев основное значение имеет энергетический фактор. Так как для использования природных и синтетических полимеров в производстве химических волокон в большинстве случаев необходимо наличие полярных групп в макромолекуле, то, следовательно, на растворение полимеров, применяемых для получения этих волокон, основное влияние оказывает именно энергетический фактор. Растворению полярных полимеров всегда предшествует сольватация, т. е. взаимодействие активных групп молекул полимера с молекулами растворителей.

Однако сольватации активных функциональных групп полимера молекулами растворителя еще не достаточно, чтобы растворение полимера действительно произошло. Если в результате действия растворителя сольватируются функциональные группы только одного типа из имеющихся в макромолекуле полимера, а энергия связи между макромолекулами, определяемая взаимодействием оставшихся несольватированными групп, больше, чем энергия теплового движения, то имеет место только процесс набухания или так называемого ограниченного растворения полимера.

Неограниченное набухание, или растворение, полярных полимеров происходит тогда, когда прочность связи между сольватированными молекулами полимера меньше, чем энергия теплового движения макромолекул или их агрегатов. При одной и той же интенсивности взаимодействия растворителя с полимером необходимо для повышения растворимости полярных полимеров понизить прочность связи между макромолекулами полимера.

Эта задача может быть решена различными путями, из которых для технологической практики наибольшее значение имеют следующие методы:

- 1) разрушение более прочных межмолекулярных связей (преимущественно водородных) в полимере;
- 2) увеличение среднего расстояния между макромолекулами или их агрегатами;

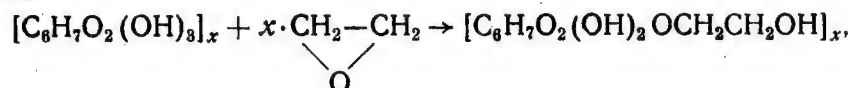
3) нарушение регулярности структуры полимера;

4) уменьшение молекулярного веса полимера.

Характерной особенностью структуры полимеров является наличие различного типа связей между макромолекулами. Наиболее отчетливо это выявляется в препаратах целлюлозы и ее эфиров. Между гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, кроме сравнительно слабых межмолекулярных сил, действуют более прочные межмолекулярные силы — водородные связи [3]. Чем больше число водородных связей между макромолекулами целлюлозы или ее эфиров, тем больше энергия взаимодействия между ними и тем труднее происходит растворение целлюлозы и ее эфиров. Поэтому более или менее полное разрушение водородных связей между макромолекулами или их агрегатами является одним из основных методов повышения растворимости целлюлозы.

Увеличение среднего расстояния между макромолекулами или их агрегатами также повышает растворимость полимеров. Прочность связи между макромолекулами, осуществляемой межмолекулярными силами, значительно изменяется в зависимости от расстояния между ними. С некоторым приближением можно принять, что прочность связей между макромолекулами уменьшается обратно пропорционально шестой степени расстояния. Следовательно, введение новых функциональных групп, которые увеличивают среднее расстояние между молекулами и поэтому в ряде случаев повышают гибкость цепи, приводит к увеличению растворимости полимера.

Так, например, при взаимодействии целлюлозы с окисью этилена



в результате которого водород одной или нескольких OH-групп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы замещается группами CH_2CH_2OH , получаемый продукт — оксиэтиловый эфир целлюлозы обладает повышенной растворимостью по сравнению с исходной целлюлозой [4].

Несмотря на то, что общее количество гидроксильных групп на каждое элементарное звено осталось без изменения и, следовательно, энергия сольватации при взаимодействии полимера с водой или разбавленным раствором едкого натра на каждое звено не изменилась, прочность связи между макромолекулами вследствие увеличения расстояния между ними уменьшилась и соответственно повысилась растворимость. Поэтому оксиэтиловый эфир целлюлозы с $\gamma=100$ полностью растворяется в 2—4 %-ном растворе едкого натра, а препарат с $\gamma=200$ растворяется даже в воде, в то время как препараты целлюлозы в этих растворителях нерастворимы*.

* Буквой γ условно обозначают число гидроксильных групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы, взаимодействовавших с реагентами при различных превращениях целлюлозы (этерификация, окисление, присоединение и т. д.).

Аналогичные факты повышения растворимости при увеличении расстояния между макромолекулами полимера в твердой фазе известны и для синтетических полимеров. Так, например, растворимость полиамидов в спирте значительно повышается при введении в макромолекулу полиамида боковой группы — метильной, оксиметильной и т. д.

Очень интересным в теоретическом отношении и практически важным методом повышения растворимости полимера является нарушение регулярности его структуры. Этот принцип может быть использован в основном для синтетических полимеров, для которых изменением состава исходных мономеров или их соотношения могут быть получены полимеры, имеющие менее регулярную структуру.

Регулярной структурой полимера называется такая структура, при которой в макромолекуле полимера закономерно чередуются отдельные функциональные группы или звенья. Примерами синтетических полимеров, имеющих подобную регулярную структуру, являются полиамиды — капрон и нейлон.

При такой структуре полимера взаимодействие между полярными амидными группами (CONH) отдельных макромолекул осуществляется наиболее интенсивно, преимущественно посредством водородных связей. Высокой прочностью связей между макромолекулами полиамидов объясняется растворимость полиамидов только в ограниченном числе растворителей. Если нарушить регулярность строения сополимеризацией различных мономеров, например капролактама и соли АГ (гексаметилендиамин и адипиновая кислота), и получить продукты, в которых нет закономерного чередования отдельных звеньев, то хотя эти сополимеры по составу отдельных звеньев и по суммарному составу макромолекул (соотношение полярных амидных групп и неполярных метиленовых групп) не отличаются от полиамидов капрон и нейлон, растворимость их будет более высокой, чем растворимость указанных типов полиамидов. Это объясняется тем, что в сополимере энергия межмолекулярного взаимодействия полярных групп вследствие нарушения регулярности структуры значительно понижается, что и приводит к повышению растворимости.

Влияние регулярности структуры на растворимость наблюдается и у других синтетических полимеров.

Значительное влияние на растворимость полимера оказывает степень полимеризации. Чем больше степень полимеризации, тем больше общая энергия межмолекулярного взаимодействия, тем труднее осуществляется взаимное смещение полимера с растворителем, обуславливающее повышение энтропии системы, и тем ниже растворимость полимера.

Однако связь между степенью полимеризации и растворимостью полимера наблюдается только до определенного значения степени полимеризации. Дальнейшее повышение степени полимеризации уже не влияет на растворимость полимера.

Повышение растворимости полимера при одной и той же прочности связи между макромолекулами может быть достигнуто уве-

личением интенсивности взаимодействия между отдельными функциональными группами макромолекул и молекулами растворителя. Эта задача решается введением в макромолекулу небольшого количества групп, обладающих повышенной энергией взаимодействия с молекулами растворителя. Так, например, введение в молекулу целлюлозы небольшого количества карбоксильных групп вместо спиртовых повышает растворимость целлюлозы в разбавленной щелочи.

2. ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Все жидкости, которые могут быть применены при получении растворов полимеров, можно разделить на четыре группы:

- 1) вещества, не вызывающие растворения и набухания полимера, так называемые разбавители;
- 2) вещества, вызывающие только набухание полимера, но не растворяющие его;
- 3) вещества, ограниченно растворяющие полимер*;
- 4) вещества, неограниченно растворяющие полимер и образующие растворы любой концентрации.

Для получения прядильных растворов могут применяться реагенты четвертой группы, а иногда растворители, образующие насыщенные растворы.

Различные классы растворителей значительно отличаются по интенсивности взаимодействия с функциональными группами макромолекул полимера, т. е. по растворяющей способности. Для характеристики растворяющей способности применяются различные методы. В технологической практике наибольшее значение имеют определение вязкости эквивалентноконцентрированных растворов и определение чисел разбавления.

Вязкость разбавленных и, особенно, концентрированных растворов резко изменяется в зависимости от характера применяемого растворителя. Растворяющая способность растворителя по отношению к полимеру тем выше, чем ниже вязкость эквивалентноконцентрированного раствора. Этот метод характеристики растворяющей способности имеет большое технологическое значение при подборе растворителей для получения прядильных растворов.

Числом разбавления называют количество разбавителя, выраженного числом миллилитров его, которое необходимо прибавить для того, чтобы началось высаживание полимера, например, из 10 мл 5%-ного раствора. При прибавлении разбавителя, не реагирующего с функциональными группами полимера, находящегося в растворе, происходит постепенная десольватация растворенных

* Образование насыщенных растворов не является типичным для полимеров. В большинстве случаев полимеры растворяются неограниченно, т. е. образуют растворы любой концентрации. Насыщенные растворы образуют только некоторые типы синтетических полимеров, например поливинилхлорид [5], полипропилен, и иногда эфиры целлюлозы [6].

макромолекул, приводящая к высаживанию полимера из раствора. Чем сильнее взаимодействие молекул растворителя с функциональными группами полимера, тем больше требуется добавить разбавителя для десольватации макромолекул и, следовательно, тем больше значение числа разбавления.

Растворяющая способность растворителей, принадлежащих к одному и тому же гомологическому ряду, по отношению к полимерам, содержащим полярные группы, закономерно понижается с увеличением молекулярного веса. В ряде случаев низшие члены гомологического ряда неограниченно растворяют полимер, с повышением молекулярного веса растворителя происходит только набухание, а высшие члены гомологического ряда не вызывают ни растворения, ни набухания полимера. Так, например, полиамиды, получаемые совместной полимеризацией капролактама и соли АГ, растворяются при повышенной температуре (35—50°) в метиловом или этиловом спирте; в пропиловом или бутиловом спирте происходит только набухание этих полимеров, а спирты более высокого молекулярного веса не вызывают даже заметного набухания полиамидов. Аналогичное влияние молекулярного веса растворителя на его растворяющую способность наблюдается также при растворении вторичного ацетата целлюлозы в кетонах, нитратов целлюлозы невысокой степени этерификации в спиртах и т. д.

Указанные факты объясняются тем, что с повышением молекулярного веса растворителя в гомологическом ряду происходит экранирование полярных групп в молекуле, вследствие чего интенсивность взаимодействия полярных групп полимера с молекулами растворителя понижается.

Учитывая приведенные закономерности, можно, зная растворяющую способность растворителя, заранее оценить возможность использования в качестве растворителей веществ того же гомологического ряда, с большим или меньшим молекулярным весом. Так, например, можно заранее определить, что метилацетат или этилформиат будут обладать более высокой растворяющей способностью по отношению к препарату ацетилцеллюлозы, чем этилацетат, т. е. будут образовывать эквиконцентрированные растворы более низкой вязкости.

Интересной и практически важной закономерностью, определяющей свойства получаемых растворов, является изменение растворимости и вязкости растворов в бинарной смеси растворителей по сравнению с вязкостью растворов в одном из них или при введении в раствор небольших добавок реагента, который сам по себе не растворяет полимер. В большинстве случаев при добавлении небольших количеств такого реагента (разбавителя) растворяющая способность повышается, а вязкость раствора падает.

На рис. 3 схематически показано влияние добавления воды к концентрированному раствору ацетилцеллюлозы в ацетоне на вязкость этого раствора.

Наблюдаются случаи, когда полимеры растворяются в бинарной смеси, каждый из компонентов которой не растворяет полимер. Ти-

пичной и практически наиболее часто используемой смесью растворителей такого типа является смесь этилового спирта и этилового эфира, применяемая для растворения коллоксилина (нитраты целлюлозы определенной степени этерификации). Как спирт, так, тем более, и этиловый эфир не растворяют коллоксилин. Растворение происходит только при применении бинарной смеси при определенных соотношениях спирта и эфира. Аналогичное явление имеет место при растворении ацетилцеллюлозы в смеси дихлорэтана и спирта, а также полиамидов, полученных совместной поликонденсацией капролактама и соли АГ. Эти полимеры растворяются в смеси метилового или этилового спирта и воды, взятых в определенных соотношениях (90 : 10). В абсолютном спирте, а тем более в воде, они нерастворимы. Возможность значительного изменения растворимости полимера, и особенно вязкости получаемых растворов, изменением состава смеси растворителей или введением небольших количеств разбавителя необходимо учитывать при подборе композиции растворителей для получения прядильных растворов.

Растворимость полимеров в различных реагентах значительно изменяется при изменении температуры.

В большинстве случаев растворимость полимеров в органических растворителях при повышении температуры увеличивается, а иногда полимеры растворяются только при повышенной температуре. Так, например, полиамид, получаемый сополимеризацией капролактама и соли АГ, растворяется в смеси спирта с водой (90 : 10) только при нагревании до 35—40°, полиэтилен растворим в хлорбензоле только при нагревании до 70—80°. Полипропилен растворим только при повышенных температурах. Значительно повышается при нагревании и растворимость полиакрилонитрила и поливинилхлорида [5]. Увеличение растворимости полярных полимеров при повышении температуры объясняется, так же как и при растворении низкомолекулярных веществ, ослаблением взаимодействия между молекулами и усилением теплового движения молекул.

Однако в ряде случаев растворимость полимера повышается при понижении температуры. Такое явление наблюдается иногда в растворах эфиров целлюлозы в органических растворителях (повышение растворимости нитрата целлюлозы в этиловом спирте или триацетата целлюлозы в ацетоне при понижении температуры). При

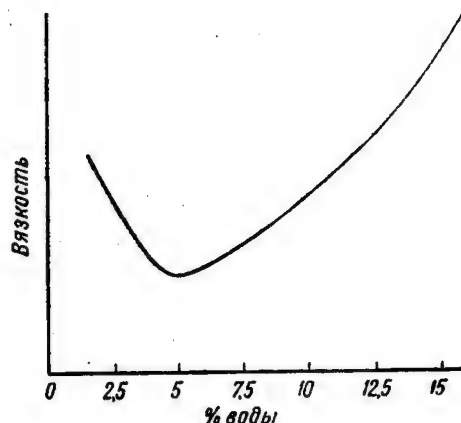


Рис. 3. Изменение вязкости концентрированного раствора ацетилцеллюлозы при добавлении воды

растворении целлюлозы или ее эфиров (ксантогенат целлюлозы) в гетерополярных растворителях, в частности в щелочи, повышение растворимости при понижении температуры представляет собой более общее и характерное явление, которое непосредственно используется в технологической практике. Аналогичное повышение растворимости полимера при понижении температуры имеет место для растворов метилцеллюлозы в воде (при повышенной температуре метилцеллюлоза не растворяется в воде) и для растворов целлюлозы в медно-аммиачном растворе. Причины этого явления недостаточно ясны.

К растворителям, применяемым для приготовления прядильных растворов, предъявляется ряд технологических и экономических требований. Не всякий реагент, неограниченно растворяющий полимер, может быть использован для получения прядильных растворов.

Основные требования, которым должен удовлетворять растворитель, применяемый для этой цели, заключаются в следующем:

1. Доступность и низкая стоимость растворителя. В настоящее время объем производства отдельных типов химических волокон составляет десятки и сотни тысяч тонн в год. При этом растворители, используемые для приготовления прядильных растворов, даже при наличии эффективных методов регенерации расходуются в значительных количествах. Поэтому необходимым условием практического применения того или иного растворителя в производстве химических волокон является наличие широкой сырьевой базы для получения этого растворителя. Из органических растворителей наиболее доступны ацетон, этиловый спирт, хлорпроизводные углеводородов.

Существенным фактором, определяющим возможность использования растворителей, является их стоимость. Естественно, чем ниже стоимость растворителей, тем целесообразнее их применение.

2. Оптимальная температура кипения. Этот показатель имеет существенное значение в тех случаях, когда формование волокна производится по так называемому сухому способу. Оптимальная температура кипения при применяемых в настоящее время условиях формования волокна по сухому способу 45—65°. При применении растворителя с более низкой температурой кипения могут иметь место на отдельных стадиях технологического процесса повышенные потери растворителя, обладающего высокой упругостью пара.

В последнее время при формовании волокна по сухому способу применяются растворители со значительно более высокой температурой кипения, например при формовании полиакрилонитрильного волокна в качестве растворителя используется диметилформамид (температура кипения 149—151°).

3. Малая токсичность. В нашей стране, где вопросам охраны труда и уменьшения вредности работы уделяется особое внимание, это требование учитывается особенно тщательно. Ряд растворителей, достаточно приемлемых в технологическом и экономическом отно-

шении, не получил и не может получить широкого промышленного применения. Так, например, дихлорэтан, который в смеси со спиртом хорошо растворяет ацетилцеллюлозу, не применяется вследствие его значительной токсичности. То же самое относится к метиловому спирту, который является хорошим растворителем для нитратов целлюлозы (коллоксилина), а в смеси с другими реагентами мог бы быть применен для растворения ацетилцеллюлозы или полиамидов, получаемых путем сополиконденсации. При применении растворителей новых типов вопросу токсичности их необходимо уделять особое внимание.

4. Взрыво- и пожаробезопасность. Этот вопрос также имеет большое значение при выборе растворителей для промышленного производства искусственных и синтетических волокон. Большинство органических растворителей (кроме хлорпроизводных углеводов) — легковоспламеняющиеся вещества, а пары некоторых из них образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Эти свойства не являются препятствием для практического использования растворителей, однако при прочих равных условиях целесообразно не применять растворителей с повышенной горючестью и взрывоопасностью. По этой причине не рекомендуется широко использовать в качестве компонента смеси растворителей бензол или серный эфир.

5. Простота регенерации. Как правило, при всех методах производства волокна реагент, применяемый в качестве растворителя, должен быть регенерирован и повторно использован для работы. Для органических растворителей, испаряющихся в процессе формирования волокна, регенерация производится улавливанием паров растворителя теми или иными методами. Необходимо, чтобы в процессе регенерации не происходило разложения или химического изменения растворителя.

Правильный выбор растворителя для получения прядильных растворов может быть сделан только при всестороннем учете приведенных выше технологических и экономических требований, а также специфических условий, возникающих применительно к отдельным видам волокон. В табл. 7 приведены основные типы растворителей, используемых при получении различных видов искусственных и синтетических волокон.

Т а б л и ц а

Растворители, применяемые при получении прядильных растворов

Волокно	Полимер	Растворитель
Вискозное Медно-аммиачное	Ксантогенат целлюлозы Целлюлоза	4–6%-ный раствор NaOH Раствор комплексного соединения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и NH_3 в концентрированном растворе NH_4
Триацетатное	Триацетилцеллюлоза	Метиленхлорид + спирт (90:10)
Ацетатное	Ацетилцеллюлоза с $\gamma = 240 \div 260$	Ацетон + спирт (88:15)

Продолжение

Волокно	Полимер	Растворитель
Белковое	Казеин, зеин	2 - 3 %-ный раствор NaOH или 4—6 %-ный раствор NH ₃
Хлорин	Хлорированный поли- винилхлорид	Ацетон
Волокно из сополимера винилхлорида и акрил- нитрила	Сополимер винилхло- рида и акрилнитрила	"
Полиакрилнитрильное	Полиакрилнитрил	Диметилформамид
Полиамидное (капрон и нейлон)	Полиамиды капрон и нейлон	Растворитель не приме- няется (формование из расплава)

3. СВОЙСТВА ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Структура растворов

Концентрированные прядильные растворы сильно структурированы, т. е. в растворах имеет место взаимодействие молекул полимера. Структурирование раствора и в известной мере количественная характеристика степени структурирования могут быть установлены путем измерения вязкости растворов методом истечения при различных давлениях. Чем сильнее понизилась вязкость при повышении давления, тем больше разрушилась структура раствора и тем выше, следовательно, было структурирование раствора.

Для концентрированных прядильных растворов полимеров характерны следующие особенности, имеющие большое технологическое значение:

1) резкое повышение вязкости раствора при сравнительно незначительном повышении концентрации полимера или увеличении степени его полимеризации;

2) возможность значительного изменения степени структурирования и, соответственно, вязкости раствора введением небольших добавок в раствор или изменением температуры.

Так, например, при повышении концентрации ксантогената целлюлозы в вязком растворе в два раза вязкость прядильного раствора увеличивается более чем в 20 раз. Аналогичное влияние оказывает и повышение степени полимеризации растворяемого полимера. Например, при увеличении степени полимеризации эфиров целлюлозы в два раза вязкость эквивалентных концентрированных прядильных растворов повышается в 6—10 раз.

Как уже указывалось, введение в концентрированный раствор полимера небольших добавок разбавителя или другого растворителя приводит к значительному понижению вязкости раствора. Это свойство растворов используется на практике при подборе смеси растворителей для получения прядильных растворов.

Имеются, однако, реагенты, при введении которых в раствор даже в небольших количествах вязкость растворов не только не понижается, но, наоборот, резко повышается, а дальнейшее добавление их в раствор приводит к образованию студня. К таким добавкам относятся преимущественно полифункциональные соединения, молекулы которых взаимодействуют одновременно с двумя или несколькими макромолекулами полимера, повышая степень структурирования и вязкость раствора.

Степень структурирования и вязкость прядильных растворов значительно изменяются в зависимости от характера растворителя (см. табл. 8).

Таблица 8

Влияние характера растворителя на вязкость концентрированных (14%-ных) растворов ацетилцеллюлозы

Растворитель	Вязкость растворов в сек.*	
	I	II
Ацетон	15	21
Диоксан	117	—
Уксусная кислота	220	285
Дихлорэтан + спирт (85:15)	320	240

Вязкость разбавленных и, особенно, концентрированных растворов полимеров значительно понижается при повышении температуры. Это понижение вязкости происходит тем сильнее, чем выше концентрация полимера в растворе и чем выше степень структурирования растворов.

Вязкость растворов

Прядильные растворы характеризуются двумя основными технологически важными показателями — вязкостью и концентрацией полимера в растворе.

Вязкость прядильного раствора сильно влияет на условия фильтрации раствора, удаление воздуха из него и на процесс формирования волокон. Чем выше вязкость прядильного раствора, тем медленнее протекает процесс фильтрации (для растворов одного и того же полимера и при одинаковом давлении) или тем выше должно быть давление для обеспечения одной и той же скорости фильтрации прядильного раствора. Прядильные растворы, применяемые при различных методах формирования волокон, значительно различаются по вязкости. Как правило, при сухом методе формирования вязкость прядильных растворов в несколько раз выше, чем при мокром.

Вязкость прядильных растворов обычно определяют не в пузах, а в условных единицах. В большинстве случаев определяют

* Вязкость определялась по времени падения шарика на расстоянии 20 см.

время падения (в секундах) стального шарика диаметром 3 мм (вес 0,12—0,13 г) в исследуемом растворе на расстоянии 20 см при 20°*. Определение вязкости необходимо проводить в строго стандартных условиях (постоянная температура, одинаковый размер и материал шарика, одна и та же высота слоя жидкости в цилиндре, прохождение шарика через раствор в середине сосуда, а не у стенки, и др.). Подробно по этому вопросу см. [8]. Для определения вязкости высоковязких прядильных растворов (например, медно-аммиачного раствора целлюлозы, применяемого для формования волокна по водному способу) пользуются шариками значительно большего диаметра (15,8 мм). Поэтому непосредственно сопоставлять значения вязкости этих растворов и других прядильных растворов нельзя.

В табл. 9 приведены данные о составе и свойствах прядильных растворов, применяемых в производстве химических волокон различных типов.

Таблица 9

Состав и свойства прядильных растворов различных типов

Волокно (и способ формования)	Состав прядильного раствора	Концентрация полимера в % от веса раствора	Вязкость в сек.
Вискозное	Ксантогенат целлюлозы в щелочи	7—10	30—80
Медно-аммиачное, водный способ	Целлюлоза в медно-аммиачном растворе	6—10	600—1000
Триацетатное, мокрый способ	Триацетилцеллюлоза в смеси метилхлорида и спирта	7—10	60—80
Ацетатное	Вторичный ацетат в смеси ацетона и спирта	20—24	400—800
Белковое	Белок в разбавленной щелочи	12—16	40—80
Хлорин:			
сухой способ	Перхлорвинил в ацетоне	32—34	200—500
мокрый	То же	25—30	60—100
Волокно из сополимера винилхлорида и акрилонитрила	Сополимер винилхлорида и акрилонитрила в ацетоне	20—25	300—600
Капрон	Расплавленный полиамид	100	800—1500
Полиакрилонитрильное, мокрый способ	Полиакрилонитрил в диметилформамиде	15—20	150—300

Как видно из этих данных, прядильные растворы, применяемые для получения волокон различных типов, значительно различаются как по вязкости, так и по концентрации полимера. Так, например, соотношение между вязкостью вискозного и ацетилцеллюлозного растворов составляет 1:10—1:15, а вязкость медно-аммиачного

* Между вязкостью раствора в секундах, определяемой по указанному методу, и вязкостью в пуазах существует следующая зависимость [7]: 1 пуаз = 1,238 сек.

раствора целлюлозы, применяемого при водном способе формования, превышает вязкость вискозного раствора в 20—30 раз. Максимальную вязкость из всех прядильных растворов имел раствор нитрата целлюлозы в спирто-эфирной смеси, применявшийся в свое время для производства нитроцеллюлозы; вязкость этого раствора доходила до 1500—2000 сек.

Концентрация полимера в растворе

Содержание полимера в прядильных растворах может изменяться в широких пределах. Максимальные концентрации полимера имеют растворы, используемые для формования волокон по сухому способу. В этих растворах концентрация полимера достигает до 30—35 %.

Основной тенденцией в отношении дальнейшей рационализации состава низковязких прядильных растворов (т. е. с вязкостью ниже 100 сек.) является повышение вязкости этих растворов. Это дало бы возможность: а) повысить степень полимеризации растворяемого полимера, не снижая концентрации его в растворе, или б) повысить концентрацию полимера в растворе, не снижая его степени полимеризации.

Более целесообразно повышать вязкость прядильного раствора путем увеличения концентрации полимера в растворе. Это мероприятие дает существенные преимущества, основными из которых являются:

- 1) уменьшение числа аппаратов, необходимых для приготовления прядильных растворов, и производственных площадей цеха, в котором осуществляется эта операция;
- 2) уменьшение количества растворителя, поступающего на регенерацию;
- 3) улучшение условий формования и в ряде случаев повышение качества получаемого волокна.

Для пояснения приведем примеры.

Вискозный прядильный раствор содержит в среднем 9—10 % ксантогената целлюлозы, 6 % NaOH и 85—86 % воды. Следовательно, на 1 кг ксантогената целлюлозы в прядильном растворе содержится $85 : 8 \approx 10,6$ кг воды, которая поступает при формовании волокна в прядильную ванну и разбавляет ее. Отработанная прядильная ванна направляется на регенерацию для испарения из нее избытка воды. Понятно, что чем выше концентрация ксантогената целлюлозы в прядильном растворе, тем меньше (в расчете на единицу продукции) количество воды, вносимой прядильным раствором в прядильную ванну, тем меньше затраты — капитальные и эксплуатационные — на упаривание разбавленной прядильной ванны.

При формовании волокна по сухому способу повышение концентрации полимера в растворе обуславливает уменьшение содержания растворителя в растворе и тем самым уменьшение общего количества растворителя, поступающего в виде паров на регене-

рацию. Так, например, при повышении концентрации ацетилцеллюлозы в растворе с 20 до 25% количество растворителя, испаряемого в шахте прядильной машины, уменьшается с 4 до 3 кг на 1 кг получаемого волокна. Соответственно уменьшаются объем рекуперационных установок, расход пара на процессы десорбции и ректификации и потери растворителя при этих операциях.

Концентрация полимера в прядильном растворе оказывает большое влияние также и на свойства получаемого волокна. Так, например, при концентрации ксантогената целлюлозы в растворе ниже 5% понижаются механические свойства волокна, а при концентрации 1,5—2% получение прочного волокна вообще не представляется возможным даже при применении высокомолекулярных полимеров [9].

Устойчивость растворов

Прядильные растворы различных полимеров значительно различаются между собой по устойчивости, т. е. по характеру химических и физико-химических процессов, протекающих при выдерживании этих растворов. Устойчивыми растворами называются прядильные растворы, у которых даже при длительном выдерживании не происходит изменения вязкости и устойчивости к действию реагентов, вызывающих высаливание полимера из раствора. Концентрированные растворы различных полимеров, используемых для производства искусственных и синтетических волокон, могут быть разделены на две группы:

I. Растворы, в процессе приготовления и выдерживания которых происходят химические изменения, приводящие к соответствующему изменению физико-химических свойств.

II. Растворы, в которых подобные изменения не происходят.

Типичным представителем первой группы является вискозный раствор. При выдерживании вискозных растворов происходит постепенное понижение степени этерификации ксантогената целлюлозы, что приводит к изменению формы макромолекул, степени сольватации и условий агрегации макромолекул. В зависимости от влияния различных факторов может происходить как понижение, так и повышение вязкости прядильного раствора.

Изменение вязкости прядильных растворов может происходить также в результате деструкции макромолекул полимера в растворе. Такой процесс имеет место в медно-аммиачных растворах целлюлозы, а также в растворах белков в разбавленных растворах едкого натра или аммиака.

В растворах эфиров целлюлозы (в частности, ацетилцеллюлозы) и синтетических полимеров (карбоцепные соединения) в органических растворителях не происходит изменения ни степени полимеризации и химического состава полимера, ни степени сольватации макромолекул. Поэтому, как правило, эти растворы вполне устойчивы.

Важным показателем технологических свойств прядильных растворов и их пригодности для формирования волокон является так называемая прядомость раствора. Этот показатель характеризует способность раствора к вытягиванию и образованию упругих нитей при вытягивании. Для определения прядомости растворов предложен ряд методов, которые не являются, однако, достаточно удовлетворительными и не дают пока вполне воспроизводимых результатов.

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Основными параметрами, определяющими условия приготовления прядильных растворов, являются температура и время растворения, количество растворяемого полимера. Большое влияние оказывает аппаратное оформление процесса.

Условия растворения полимеров разных типов и параметры этого процесса существенно различаются. Ниже приводятся общие закономерности, характеризующие технологические условия получения прядильных растворов.

Растворение полимеров и приготовление прядильных растворов производятся при пониженной, при нормальной или даже при повышенной температуре. Процесс ведут при пониженной температуре (5—10°) в тех случаях, когда растворимость полимера увеличивается при понижении температуры (растворение ксантогената целлюлозы в разбавленной щелочи и растворение целлюлозы в медно-аммиачном растворе). При растворении ксантогената целлюлозы в щелочи может происходить частичное его омыление, а при растворении целлюлозы в медно-аммиачном растворе — частичная деструкция ее. Указанные факты являются дополнительным обоснованием целесообразности растворения этих полимеров при пониженной температуре.

При растворении полимеров в органических растворителях (ацетилцеллюлоза или карбоцепные полимеры) растворимость и, особенно, скорость растворения, как правило, увеличиваются при повышении температуры. Поэтому при получении прядильных растворов этих полимеров растворение проводят при нормальной, а в ряде случаев — при повышенной температуре.

При растворении полимера выделяется значительное количество тепла в результате сольватации функциональных групп макромолекул и затраты механической энергии на перемешивание растворов. Если не охлаждать стенок аппарата, температура раствора в процессе растворения значительно повысится.

Продолжительность растворения зависит от подготовки растворяемого полимера и от аппаратного оформления процесса. Чем больше суммарная поверхность полимера, т. е. чем меньше величина частиц или волокон полимера, тем быстрее проходит процесс растворения. Поэтому при растворении ацетилцеллюлозы или синтетических полимеров целесообразно предварительно измельчать эти материалы, а при растворении хлопковой целлюлозы

в медно-аммиачном растворе применять коротковолокнистый материал. Большое влияние на скорость процесса оказывает конструкция аппаратов, применяемых для растворения, в частности наличие растирателей, устанавливаемых в самом аппарате или рядом с насосом, перекачивающим прядильный раствор.

Продолжительность процесса определяется временем, необходимым для растворения отдельных набухших комков полимера, которые образуются в растворе в результате недостаточно равномерного растворения или вследствие применения неравномерно измельченного полимера. Набухший поверхностный слой затрудняет диффузию растворителя внутрь комка и тем самым замедляет процесс растворения. Для устранения этого необходимо растирать комки. Эта задача выполняется при помощи специальных аппаратов — так называемых растирателей. Растиратель состоит из чередующихся вращающихся и неподвижных дисков, между которыми под давлением, создаваемым зубчатым насосом, прогоняется прядильный раствор. Диски снабжены зубьями для разминания кусочков набухшего пластического полимера, находящихся в растворе. При выходе из вращающихся дисков прядильный раствор проходит сквозь щели, расположенные по окружности большого неподвижного диска. Ширина щели не превышает 0,3 мм, и это определяет максимальный размер нерастворившихся кусков полимера, выходящих из растирателя. Подробнее о конструкции растирателей см. [10].

Применение растирателей сокращает продолжительность растворения в 1,5—2 раза.

Для определения окончания процесса растворения предложен ряд методов, из которых наибольшее значение имеют:

- 1) исследование прядильного раствора под микроскопом;
- 2) определение содержания полимера в растворе;
- 3) определение скорости фильтрации.

Исследование раствора под микроскопом может применяться для предварительной характеристики качества получаемого раствора. При наличии в растворе нерастворенных частичек процесс растворения не может считаться законченным. Однако иногда в растворе могут оставаться нерастворившиеся частички и волокна и после растворения в течение длительного времени, что может объясняться недостаточно высокой реакционной способностью исходного материала (целлюлоза), неравномерной этерификацией (ксантогенат целлюлозы, ацетилцеллюлоза), различным химическим составом макромолекул (сополимеры) или наличием химических связей между макромолекулами (синтетические полимеры).

Отсутствие нерастворившихся волокон — чистое поле зрения в микроскопе — является важным, но все же недостаточным признаком окончания процесса растворения. Неоднородность раствора и наличие набухших комочков не могут быть установлены при помощи этого метода. Кроме того, исследование под микроскопом пробы раствора не всегда дает правильное представление о всем растворе, поэтому требуется проведение нескольких параллельных определений.

В процессе растворения концентрация полимера в растворе непрерывно повышается, а по окончании растворения становится постоянной. Поэтому постоянство концентрации полимера в растворе может служить признаком окончания процесса растворения. Однако это не может быть использовано для производственного контроля, так как для определения содержания полимера в растворе требуется несколько часов даже при применении быстрых методов анализа.

Принципиально возможно использовать для характеристики полноты растворения определение скорости фильтрации прядильного раствора. Чем полнее прошло растворение полимера, тем меньше нерастворившихся частичек и волоконцев, тем больше скорость фильтрации при проведении этого определения в одних и тех же условиях.

Однако полнота растворения и, следовательно, фильтруемость прядильного раствора зависят не только от продолжительности растворения, но и от качества полимера. Наличие нерастворимых или плохо растворимых примесей в полимере резко снижает скорость фильтрации. Следовательно, результаты, получаемые при определении скорости фильтрации, могут быть использованы для характеристики окончания процесса растворения только при применении полностью растворимого полимера.

Продолжительность процесса растворения для полимеров различных типов составляет 3—16 час.

Количество прядильного раствора, получаемого при растворении, оказывает существенное влияние на его равномерность и на условия формования волокна. Чем больше количество раствора, получаемого за один цикл, тем больше его однородность, тем равномернее может быть проведено формование волокна.

В табл. 10 приведены основные данные, характеризующие условия проведения процесса растворения различных полимеров, используемых для получения химических волокон.

Т а б л и ц а 10

Условия получения прядильных растворов

Прядильный раствор	Количество растворимого полимера в кг	Количество получаемого прядильного раствора в л	Время растворения в час.	Температура растворения в °
Вискозный	500—700	6000—8000	3—5	5—12
Медно-аммиачный	500—600	5000—8000	6—12	5—15
Ацетицеллюлозный	800—1000	3500—4500	12—16	20—30
Белковый	100—200	800—2000	3—6	5—10
Раствор перхлорвинила	800—1000	3500—5000	16	20—30

Прядильные растворы готовят в специальных аппаратах, так называемых растворителях. Этот аппарат представляет

собой бак с рубашкой, снабженный одной или несколькими мешалками.

Растворители бывают двух типов — горизонтальные и вертикальные. Преимуществом вертикальных растворителей является меньшая площадь, занимаемая аппаратом, а недостатком — возможность неодинаковой концентрации в различных местах аппарата. Этот недостаток отчетливо проявляется в тех случаях, когда на растворение поступает не измельченный полимер, а препарат в виде комков, как, например, в вязком производстве. Комки ксантогената, имеющие больший удельный вес, чем растворы едкого натра, падают на дно, и поэтому в нижней части аппарата образуется повышенная концентрация ксантогената. В вертикальных растворителях даже при хорошем перемешивании не всегда происходит выравнивание концентрации полимера в различных частях аппарата.

В горизонтальных растворителях внутри аппарата обычно устанавливается быстроходная турбинка (250—350 об/мин.). При прохождении прядильного раствора между зубьями вращающегося диска и через щели неподвижного диска турбинки происходит растяжение комков полимера. Одновременно происходит циркуляция и перемешивание раствора и выравнивание его концентрации. При получении прядильных растворов с вязкостью больше 200—300 сек. работа такой турбинки в растворителе представляет затруднения.

Число оборотов мешалок в растворителе изменяется в зависимости от вязкости прядильного раствора. Так, например, при получении вязкого раствора с вязкостью 30—50 сек. число оборотов мешалки составляет 30—40 в 1 мин., при получении ацетицеллюлозного раствора с вязкостью 500—800 сек. число оборотов не превышает 10—20 об/мин. Повышение числа оборотов может привести к значительному разогреву раствора при перемешивании, что нежелательно. При получении низковязких прядильных растворов в процессе растворения в большинстве случаев происходит циркуляция раствора. Это осуществляется при помощи зубчатого насоса, который забирает раствор в нижней части аппарата и подает его снова в верхнюю часть. В ряде случаев зубчатый насос соединен с растягателем.

5. ПОДГОТОВКА ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ К ФОРМОВАНИЮ ВОЛОКНА

По окончании растворения полученный прядильный раствор подвергается многократной фильтрации с целью удаления механических загрязнений и нерастворившихся частиц, затрудняющих непрерывное прохождение раствора через фильеру на прядильной машине. Для обеспечения нормального формования волокон необходимо также полностью удалить из прядильного раствора пузырьки воздуха, которые попадают в раствор при растворении полимера, а иногда и при последующих процессах фильтрации. Если в прядильном растворе содержатся пузырьки воздуха, величина которых пре-

вышает половину диаметра отверстий фильеры, т. е. 0,03—0,04 мм, то нормальное формование волокна не представляется возможным. Проходя через отверстия фильеры, пузырьки воздуха обрывают элементарные волокна, и это приводит к получению ворсистого волокна. В большинстве случаев целесообразно до фильтрации произвести смешение прядильных растворов с целью повышения их однородности. Таким образом, подготовка прядильных растворов к формованию волокна складывается из трех основных операций: а) смешения растворов, б) многократной фильтрации, в) удаления воздуха из прядильного раствора.

Смешение

Смешение растворов производится в больших баках емкостью до 100 м³, снабженных мешалкой. Перемешивание растворов продолжается в течение 4—6 час., после чего раствор поступает на фильтрацию. Чем больше размер партии полимера, применяемой для растворения, тем меньше число партий прядильного раствора, подвергаемых смешению.

Фильтрация

Требования к чистоте прядильного раствора и, следовательно, к тщательности фильтрации определяются в основном условиями формования волокна и, в частности, диаметром отверстий фильеры. Чем меньше диаметр отверстий фильеры, тем больше возможность их засорения мельчайшими примесями, находящимися в растворе, и тем тщательнее должна быть проведена фильтрация раствора. При формовании медно-аммиачного волокна по водному способу, при котором в связи с особыми условиями проведения процесса формования применяются фильеры со значительно большим диаметром отверстия (1 мм вместо 0,07—0,08 мм), требования в отношении тщательности фильтрации несколько снижены, что и обуславливает соответствующее изменение условий фильтрации.

Прядильные растворы синтетических полимеров содержат меньше нерастворившихся частиц, чем растворы эфиров целлюлозы. Такие факторы, как пониженная реакционная способность исходного материала, неравномерная этерификация и связанная с этим неполная растворимость полученного продукта, не имеют значения при растворении синтетических полимеров. Этим обстоятельством объясняется возможность получения прядильных растворов синтетических полимеров высокой степени чистоты при более мягких условиях фильтрации.

Фильтрация прядильных растворов осуществляется путем ряда повторных операций (3—4 фильтрации). Как правило, каждая последующая фильтрация (кроме последней) является более жесткой, чем предыдущая, т. е. в качестве фильтровального материала применяются более плотные ткани или более толстый слой ваты. Ткани, применяемые для фильтрации, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Ткани должны быть достаточно плотными для того, чтобы задержать частички загрязнений и примесей, размер которых превышает половину диаметра отверстия фильеры.

2. Они должны обладать достаточной прочностью, чтобы при фильтрации при повышенном давлении (10—15 ат) не происходил разрыв ткани; это требование имеет особо важное значение при фильтрации высоковязких прядильных растворов.

3. Ткани должны быть изготовлены из пряжи слабой крутки, чтобы раствор проходил не только через зазоры в переплетениях ткани, но и через промежутки между отдельными волокнами крученой нити.

4. Хлопчатобумажные ткани должны быть изготовлены из длинноволокнистого хлопка, чтобы при фильтрации из ткани не вырывались волокна, которые могут загрязнять прядильный раствор.

В качестве фильтровальных тканей могут применяться ткани, изготовленные из хлопка или из синтетических волокон. Использование хлопчатобумажных тканей для фильтрации щелочных прядильных растворов (вискозный, белковый) не вполне рационально. Регенерация фильтровальных материалов после фильтрации этих растворов производится обработкой их при повышенной температуре (40—50°) разбавленным раствором щелочи. При этой обработке происходит постепенная деструкция целлюлозного материала и в результате — заметное ослабление ткани. После 4—7-кратной обработки ослабление ткани становится настолько значительным, что при последующем употреблении ее для фильтрации она разрывается, в ней появляются дыры и ткань становится непригодной.

Это обстоятельство обуславливает значительный расход хлопчатобумажной ткани при фильтрации щелочных прядильных растворов.

Расход фильтровальных материалов при фильтрации щелочных прядильных растворов резко снижается при полной или частичной замене хлопчатобумажной ткани тканями, изготовленными из синтетических волокон, вполне устойчивых к действию щелочей. Для производства этих волокон наиболее целесообразно использовать полимеры, получаемые совместной полимеризацией винилхлорида и других винильных мономеров или дополнительной обработкой поливинилхлорида (волокно хлорин). Ткани, полученные из волокна хлорин, могут быть использованы для фильтрации (после очистки от остатков прядильного раствора) не 4—7 раз, как хлопчатобумажные, а 30—70 раз. Соответственно уменьшается (в 7—10 раз) расход фильтровальных материалов*.

Фильтрация прядильных растворов только через ткани даже повышенной плотности недостаточна для получения необходимой чистоты раствора. Для дополнительной очистки раствора на второй и

* Необходимо, однако, отметить, что ткани, изготовленные из синтетических волокон, не набухают в водных растворах щелочи, что создает известные затруднения при их использовании для фильтрации вискозных растворов.

третьей фильтрации применяют обычно слои ваты. Пряжильный раствор проходит через вату более длинный и извилистый путь, благодаря чему повышается степень его очистки. На второй фильтрации ставятся обычно менее плотные слои ваты (400 г/м^2), на третьей фильтрации — более плотные ($450\text{—}600 \text{ г/м}^2$).

Скорость фильтрации зависит от следующих факторов: а) вязкости раствора, б) давления при фильтрации, в) чистоты раствора, г) характера применяемого фильтровального материала. Существенное влияние оказывает также аппаратное оформление процесса.

Вязкость пряжильного раствора оказывает большое влияние на скорость фильтрации. Чем выше вязкость раствора, тем ниже, при прочих равных условиях, скорость фильтрации.

С целью понижения вязкости пряжильного раствора и повышения скорости фильтрации часто пряжильный раствор при фильтрации подогревают. Так как вязкость сильно структурированных пряжильных растворов резко падает при повышении температуры, то достаточно повысить температуру пряжильного раствора на $10\text{—}15^\circ$, чтобы понизить его вязкость в 2—3 раза. Подогрев пряжильного раствора всегда целесообразен при фильтрации растворов полимеров в органических растворителях. При быстром проведении процесса этот метод интенсификации фильтрации может быть использован и для малоустойчивых пряжильных растворов, в частности для вязкозных растворов.

Для подогрева пряжильного раствора устанавливают специальные подогреватели. Пряжильный раствор перед поступлением в фильтрпресс проходит через трубки змеевика, между которыми циркулирует теплая вода. Обычно при фильтрации растворов полимеров в органических растворителях раствор подогревают до $35\text{—}40^\circ$.

Давление, при котором пряжильный раствор поступает на фильтрацию, также оказывает большое влияние на скорость фильтрации.

Максимальное давление, которое можно применять при фильтрации пряжильных растворов, зависит от способа создания давления, характера применяемого фильтровального материала и типа аппаратов для фильтрации. Повышенное давление при фильтрации может быть достигнуто двумя методами: а) созданием давления в баке, в котором находится пряжильный раствор, действием сжатого воздуха и б) созданием давления при помощи зубчатых насосов.

Создание повышенного давления при помощи сжатого воздуха применяется в ряде случаев при фильтрации сравнительно низковязких пряжильных растворов (вискозный, белковый). Этот метод мало целесообразен, так как повышение давления сверх $5\text{—}6 \text{ ат}$ в баках объемом $5000\text{—}10\,000 \text{ л}$ при помощи сжатого воздуха представляет существенные затруднения. Кроме того, при этом рабочие баки должны быть рассчитаны на работу под давлением, что увеличивает расход металла на их изготовление.

Подача раствора на фильтрацию насосами проще и рациональнее. В этом случае значительно проще осуществить фильтрацию при повышенном давлении, устраняется необходимость применения прядильных баков, рассчитанных на работу под значительным давлением, упрощаются коммуникации в цехах и появляется возможность осуществления непрерывной фильтрации.

Ткани обычных типов, применяемые для фильтрации прядильных растворов, выдерживают давление 10—15 ат. При дальнейшем повышении давления может произойти разрыв ткани. Однако имеются плотные фильтровальные ткани, которые выдерживают более высокое давление. Так, например, при получении нитрошелка фильтрация нитроцеллюлозных прядильных растворов с вязкостью 1500—2000 сек. через ткани производилась при давлении до 35 ат [11].

Давление, применяемое при фильтрации прядильных растворов, зависит от вязкости раствора. Так как прядильные растворы разных типов значительно различаются по вязкости, то и фильтрация их осуществляется при давлении соответственно от 3—5 до 15 ат.

Чистота прядильных растворов является одним из основных факторов, влияющих на скорость фильтрации. Чем больше количество примесей и нерастворившихся частиц или волокон в прядильном растворе, тем быстрее загрязняется фильтровальный материал, увеличивается сопротивление (противодавление) при фильтрации раствора, понижается скорость фильтрации, и поэтому тем чаще приходится менять фильтровальный материал и тем больше потери прядильного раствора при смене этого материала.

Существенное влияние на скорость фильтрации оказывает характер фильтровального материала. Как показали работы, проведенные советскими исследователями (Р. С. Нейман, Б. М. Лотарев) [12], изменением характера фильтровального материала можно значительно увеличить скорость фильтрации.

В этом отношении наиболее эффективным мероприятием при фильтрации низковязких растворов является частичная замена волокнистых фильтровальных материалов (ткани, вата) другими материалами, в частности кварцевым песком. Проведенные Р. С. Нейман исследования показали, что при фильтрации вязкого раствора первая, а в ряде случаев и вторая фильтрация прядильного раствора через ткани и вату может быть заменена фильтрацией через кварц. Удовлетворительная очистка прядильного раствора достигается при размере кварцевых зерен 0,5—0,25 мм и высоте фильтрующего слоя 80 мм.

Скорость фильтрации через кварц в 10—20 раз превышает скорость фильтрации того же раствора через ткань на фильтрпрессе и доходит до 500—800 л в час с 1 м² фильтрующей поверхности кварцевого слоя. Метод фильтрации через кварц не получил до настоящего времени промышленного применения, так как пока еще не найдено удовлетворительного аппаратного оформления этого процесса (в частности, механической загрузки и выгрузки кварца и промывки кварца после его загрязнения). Положительное решение этого вопроса даст возможность значительно интенсифицировать процесс

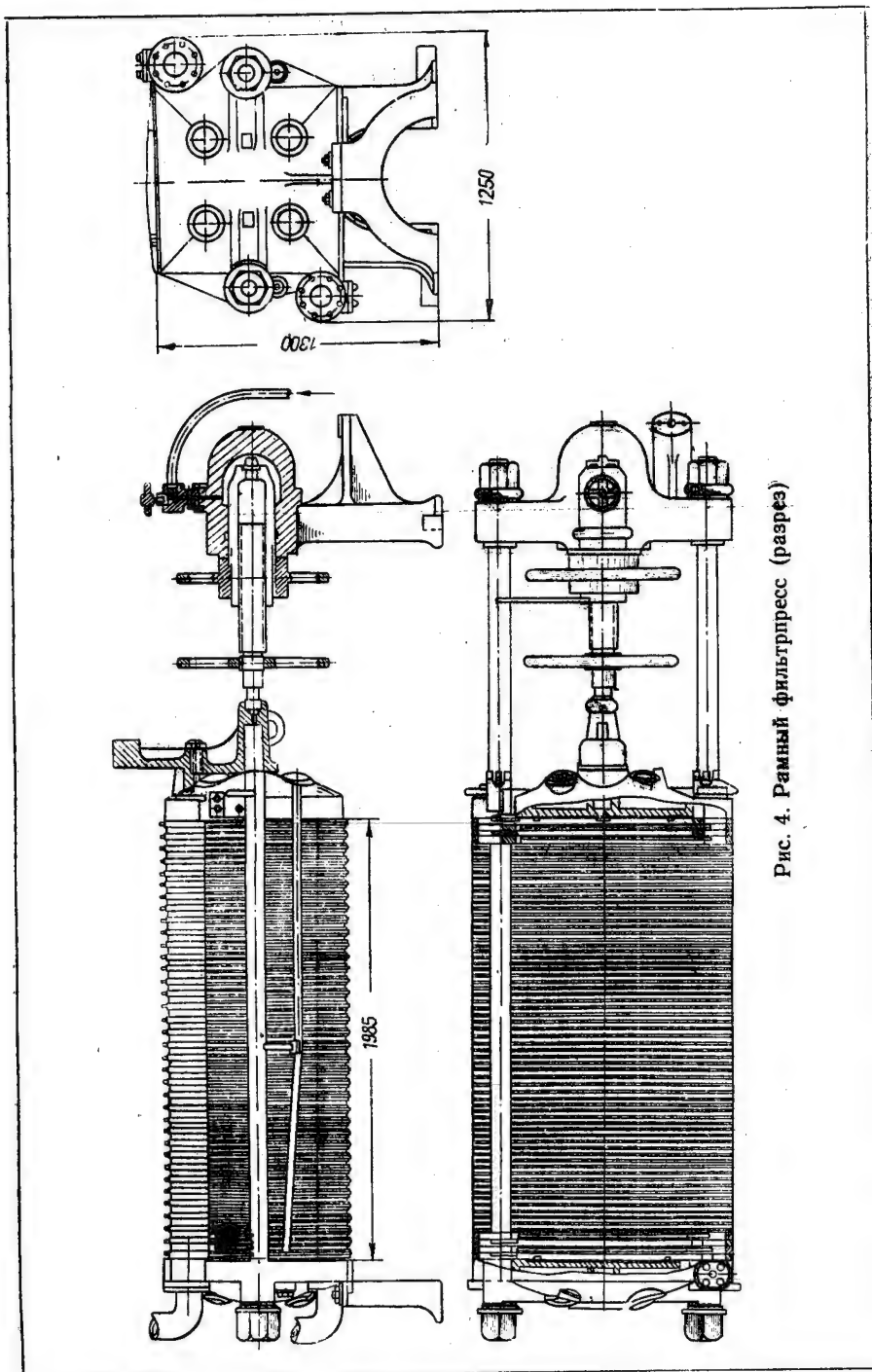


Рис. 4. Рамный фильтр-пресс (разрез)

фильтрации низковязких прядильных растворов и уменьшить расход фильтровальных материалов.

Для фильтрации прядильных растворов применяют обычно фильтрпрессы. Рамный фильтрпресс показан на рис. 4.

Рамный фильтрпресс состоит из чугунных плит с рифленой поверхностью и чугунных рам, чередующихся между собой. По нижнему трубопроводу раствор входит в фильтрпресс через отверстия в полых рамах, попадает в полость рам, проходит сквозь фильтрующий материал, течет по рифленой поверхности плиты и выдав-

ливается в верхний трубопровод пресса. Прядильный раствор проходит через отдельные рамы параллельно, а не последовательно.

Плита фильтрпресса имеет рифленую поверхность, так как в противном случае фильтровальная ткань прилегала бы вплотную к гладкой поверхности плиты и прядильный раствор не мог бы проходить сквозь ткань и стекать вдоль поверхности плиты к выходным отверстиям. Характер рифленой поверхности плиты оказывает большое влияние на полноту использования поверхности фильтровального материала, а следовательно, и на скорость фильтрации. Изменением расположения волнистых линий, образующих эту поверхность, можно значительно увеличить суммарную фильтрующую поверхность.

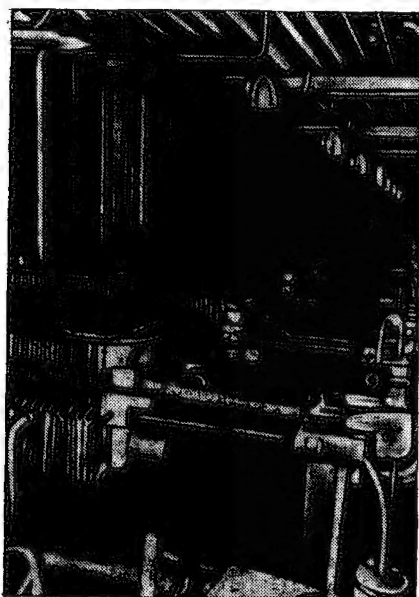


Рис. 5. Общий вид фильтрпрессов

С той же целью — избежать плотного прилегания фильтровального материала к плите и увеличить поверхность фильтрации — целесообразно на каждую рифленую плиту устанавливать металлическую сетку.

На рис. 5 изображен общий вид фильтрпрессов, применяемых для фильтрации прядильного раствора.

Конструкции фильтрпрессов, применяемых при фильтрации различных прядильных растворов, в основном идентичны. Разница заключается только в рабочем давлении, на которое рассчитан фильтрпресс (и соответственно в толщине плит), и в количестве рам, определяющем производительность пресса. Число рам изменяется от 24 до 50. Размеры — 640×640 мм или 820×820 мм. Следовательно, при наличии 50 рам в прессе суммарная фильтрующая поверхность пресса составляет $20-35$ м².

Фильтрацию прядильного раствора на фильтрпрессе можно осуществлять по двум схемам: а) при постоянной скорости, при не-

прерывном повышении давления (по мере засорения фильтровальных материалов), и б) при постоянном давлении, с постепенно понижающейся скоростью.

При подаче раствора на фильтрпресс с помощью сжатого воздуха можно работать только по второй схеме. При подаче раствора насосом давление при фильтрации может изменяться, и в этом случае можно проводить фильтрацию как при постоянной скорости, так и при постоянном давлении. Осуществление процесса при постоянной скорости более целесообразно, так как по этой схеме может быть реализована непрерывная фильтрация.

При применяемой схеме фильтрации прядильный раствор забирается насосом (или выдавливается сжатым воздухом) из растворителя или смесителя, проходит через фильтрпресс и поступает в промежуточный бак. Из бака раствор забирается насосом (или

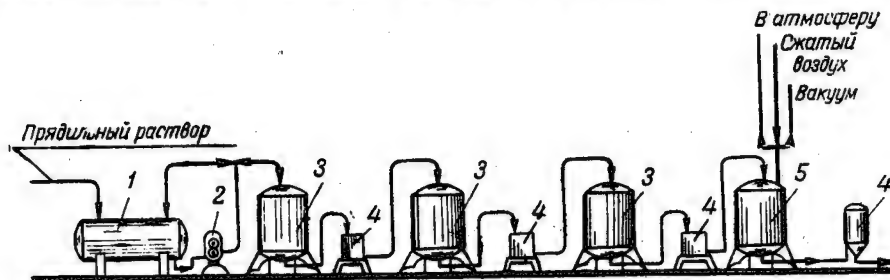


Рис. 6. Схема прохождения прядильного раствора при фильтрации:
1 — смеситель; 2 — зубчатый насос; 3 — промежуточные баки; 4 — фильтрпрессы; 5 — рабочий бак.

выдавливается сжатым воздухом), проходит через фильтрпресс, снова поступает в промежуточный бак и т. д. (рис. 6). Эта схема фильтрации недостаточно целесообразна, так как требует большой продолжительности процесса (затрата времени для заполнения бака прядильным раствором) и увеличенной площади помещения.

Принципиально может быть осуществлена непрерывная фильтрация с поступлением раствора в небольшие промежуточные баки по схеме: насос → фильтрпресс → промежуточный бак — насос → → фильтрпресс. При работе по этой схеме, при которой процесс фильтрации значительно ускоряется и упрощается, требуется одинаковая скорость прохождения раствора при всех фильтрациях. Это достигается соответствующим изменением величины фильтрующей поверхности (числа рам) и плотности фильтровальных материалов на первой, второй, третьей и, в случае необходимости, на четвертой фильтрации. При осуществлении непрерывной фильтрации между отдельными фильтрпрессами расположены приспособления (автоматические обратные клапаны) для регулирования давления или компенсаторы (промежуточные бачки) для выравнивания скорости фильтрации прядильного раствора. Реализация метода непрерывной фильтрации является одним из основных направлений дальнейшей интенсификации процесса фильтрации прядильных растворов.

Наряду со значительными преимуществами фильтрации на фильтрпрессах (получение прядильного раствора, не содержащего механических примесей и загрязнений, при достаточно высокой скорости фильтрации), этот метод имеет ряд недостатков, в частности: а) сравнительно быстрое загрязнение фильтровальных материалов и большой их расход и б) заметные потери прядильного раствора при смене фильтровального материала.

Удаление воздуха

Проведение этой операции необходимо для обеспечения нормального процесса формирования волокна.

Удаление пузырьков воздуха из раствора осуществляется обычно выдерживанием прядильного раствора при нормальном давлении или под вакуумом в течение определенного времени. Благодаря разности удельных весов воздуха и прядильного раствора происходит подъем пузырьков воздуха и последующее удаление их из раствора.

Время, необходимое для проведения этой операции, тем меньше, чем ниже вязкость прядильного раствора и меньше высота столба раствора в баке. Большое влияние на скорость удаления воздуха оказывает величина остаточного давления в аппарате, в котором проводится эта операция.

Понижение вязкости раствора может быть осуществлено повышением температуры. Так, например, при повышении температуры прядильного раствора с 20 до 35° вязкость раствора снижается в 2—3 раза и соответственно повышается скорость удаления воздуха из раствора.

Этот метод интенсификации процесса удаления воздуха из прядильного раствора не может быть, однако, применен для всех растворов. Повышение температуры при выдерживании прядильного раствора нецелесообразно применять для медно-аммиачных растворов целлюлозы и для растворов белков в разбавленной щелочи, так как при этом повышается скорость деструкции макромолекул полимера.

Для вязкозых растворов повышение температуры вызывает ускорение химических и физико-химических процессов, протекающих в этих растворах (так называемое созревание растворов). Поэтому для вязкозых растворов это мероприятие можно осуществлять только путем подогрева прядильного раствора в тонком слое и последующего охлаждения раствора.

Для растворов полимеров в органических растворителях повышение температуры не вызывает химических изменений полимера. Однако при повышении температуры увеличивается возможность частичного улетучивания органических растворителей.

При одной и той же скорости подъема пузырьков воздуха время, требующееся для полного удаления воздуха из раствора, тем меньше, чем меньше высота столба раствора, через который должны пройти пузырьки воздуха. Это используется для интенсификации

удаления воздуха из раствора путем замены вертикальных баков, в которых выдерживается раствор, на горизонтальные баки того же объема.

Понижение высоты слоя прядильного раствора (с 1000—2000 до 30—50 мм) является одной из основных предпосылок, обеспечивающих возможность осуществления непрерывного процесса удаления воздуха из прядильного раствора, реализованного в настоящее время на ряде заводов вискозного волокна.

Ускорение удаления воздуха из раствора при существующем аппаратном оформлении этого процесса может быть также достигнуто увеличением вакуума (уменьшением остаточного давления) в баках, в которых проводится этот процесс *.

В настоящее время в большинстве случаев остаточное давление в баках составляет 100—150 мм. Если уменьшить остаточное давление в баке в 2—3 раза, то соответственно повысится скорость подъема пузырьков воздуха. Осуществление этого мероприятия связано с изменением условий создания вакуума в прядильных баках. При существующем аппаратном оформлении этого процесса разрежение в баке создается от централизованной вакуумной установки, при наличии длинных трубопроводов дополнительное увеличение вакуума представляет большие затруднения. Эта задача может быть более рационально решена путем установки небольших вакуум-насосов для каждого бака или для нескольких баков. В этом случае остаточное давление в каждом баке может быть значительно уменьшено.

В табл. 11 приведены основные данные об условиях удаления воздуха из различных прядильных растворов.

Таблица 11

Условия удаления воздуха из прядильных растворов

Прядильный раствор	Вязкость прядильного раствора в сек.	Высота слоя в мм	Остаточное давление в мм	Температура в °	Время выдерживания раствора в час.
Вискозный	30—60	1000—2000	150—200	15—18	15—20
Медно-аммиачный (формование по водному способу) . .	600—1000	800—2000	40—60	25—30	15—20
Ацетилцеллюлозный	400—800	2000—3000	760	30—35	40—50
Белковый	40—80	1000—1500	150—200	15—18	15—20
Раствор перхлорвинила	60—100	2000—3000	760	30—35	15—20

Как видно из данных табл. 11, время выдерживания растворов перед формованием для удаления из них воздуха составляет от 15

* Удаление воздуха под вакуумом производится только для растворов полимеров в щелочи. Для прядильных растворов полимеров в органических растворителях применение вакуума нецелесообразно вследствие высокой летучести растворителей.

до 50 час. Естественно, что при такой длительности процесса значительно увеличиваются размеры помещения, в котором производится подготовка растворов к формированию волокна, число баков для выдерживания растворов и общая продолжительность производственного цикла.

Задача резкого сокращения продолжительности этой операции является одной из важнейших в общем комплексе мероприятий по дальнейшей рационализации и интенсификации методов получения прядильных растворов.

Наиболее целесообразным методом решения этой задачи является непрерывное удаление воздуха из раствора при повышенной температуре в тонком слое и, если возможно, в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Физико-химия эфирцеллюлозных пленок, Госкиноиздат, 1948, стр. 143—249; З. А. Роговин, «Успехи химии», 7, 797 (1938); А. А. Тагер, «Высокомолекулярные соединения», № 3 (1946); С. М. Липатов, «Высокомолекулярные соединения», № 11 (1951); А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951.
2. А. А. Тагери В. А. Каргин, «Коллоидный журнал», 10, 455 (1948).
3. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 64.
4. П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, Госхимиздат, 1939, стр. 323.
5. З. А. Роговин и Л. А. Цаплина, «Коллоидный журнал», 6, 449 (1940).
6. С. П. Папков, З. А. Роговин, В. А. Каргин, ЖФХ, 13, 206 (1939).
7. I. Schurz, R. Bartunek, Das Papier, 10, № 5—6, 97 (1956).
8. Н. Н. Макарова-Землянская и З. А. Роговин, Контроль производства вискозного шелка, Госхимтехиздат, 1934.
9. З. А. Роговин и Ф. М. Рожанская, ПОХ, 5, 177 (1938).
10. С. А. Таиров, А. Б. Чачхияни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955.
11. З. А. Роговин, Нитрошелк, ОНТИ, 1934, стр. 135.
12. Б. М. Лотарев, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, Гизлегпром, 1951, стр. 64.

Глава IV

МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

1. СПОСОБЫ ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН

Формование всех видов искусственных и синтетических волокон осуществляется продавливанием вязкого прядильного раствора или расплава через отверстия фильеры и наматыванием образующихся волокон на приемные приспособления. Формование — одна из важнейших стадий технологического процесса получения искусственных и синтетических волокон. Изменением условий формования можно в широких пределах изменять структуру волокна, а соответственно и его механические свойства.

Существует два метода формования волокна: а) формование из раствора и б) формование из расплава *.

Метод формования волокна из вязких прядильных растворов может быть применен для всех типов полимеров, используемых для получения химических волокон.

Формование волокна из расплава возможно только для тех полимеров, которые плавятся и переходят в текучее состояние без разложения. Следовательно, этот метод применим только для полимеров, температура плавления которых ниже, чем температура их разложения.

Метод формования волокна из расплава используется для переработки гетероцепных синтетических полимеров, в частности полиамидов и полиэфиров.

Особым вариантом метода формования волокна из расплава является формование волокон из полимера, находящегося в размягченном пластическом состоянии. Некоторые синтетические полимеры, которые плохо растворимы и поэтому не могут образовывать

* В последнее время начинает применяться в производственных условиях метод формования из водных суспензий (латексов) нерастворимых полимеров с последующей термообработкой получаемого волокна. Этот метод формования, осуществленный пока при получении волокна из политетрафторэтилена, имеет значительные технико-экономические преимущества и, по-видимому, получит в дальнейшем более широкое практическое применение.

концентрированные растворы, не могут быть переработаны и формованием из расплава, так как при повышении температуры они не плавятся, а только размягчаются. При дальнейшем повышении температуры начинается разложение полимеров, и поэтому получение текучей расплавленной массы оказывается невозможным. Для получения волокна из этих полимеров применяют продавливание размягченной пластичной массы под высоким давлением через отверстия фильеры, причем используются в основном технологические приемы и аппаратура, применяемые в промышленности пластических масс для литья под давлением.

Формование волокна из размягченной массы применяется при переработке некоторых карбоцепных полимеров, которые не плавятся без разложения и для которых трудно получить вязкие концентрированные растворы в доступных растворителях, например поливинилиденхлорида, сополимера винилхлорида и винилиденхлорида.

Метод формования волокна из расплава имеет ряд преимуществ и недостатков по сравнению с методом формования из растворов.

Преимуществами метода формования из расплава являются:

1) исключение из технологического процесса всех операций, связанных с получением прядильных растворов (растворение, фильтрация раствора и удаление воздуха из раствора);

2) устранение необходимости улавливания растворителей или регенерации компонентов прядильной ванны, применяемой при формовании волокна из раствора;

3) ускорение формования волокна; при формовании волокна из расплава скорость в 3—10 раз превышает скорость формования волокна из раствора.

Недостатками метода формования волокна из расплава по сравнению с формованием из раствора являются следующие:

1) усложнение аппаратного оформления процесса формования в результате проведения процесса при высоких температурах (в большинстве случаев выше 220—250°), причем температура должна поддерживаться с точностью $\pm 1^\circ$;

2) необходимость формования волокна в токе инертного газа (в большинстве случаев азота), тщательно очищенного от кислорода, во избежание окисления и частичного распада полимера при высоких температурах.

Получение всех видов искусственных волокон и некоторых типов синтетических волокон, в частности волокон из сополимера винилхлорида с нитрилом акриловой кислоты, из полиакрилонитрила, а также волокна хлорин, осуществляется формованием из растворов. В настоящее время около 90 % общего количества вырабатываемых химических волокон получается формованием из растворов.

При формовании химических волокон из растворов всегда имеет место физико-химический процесс — высаживание полимера из раствора, а часто наряду с этим процессом происходят и химические превращения полимера (производство вискозного и медно-аммиачного волокна).

Для формования волокна из раствора могут применяться два метода: а) метод сухого формования и б) метод мокрого формования.

При методе сухого формования волокно образуется в результате испарения из струек раствора, вытекающих из отверстий фильеры, органических растворителей при повышенной температуре. При испарении растворителя происходит выделение полимера из раствора в виде тонких волокон; изменение химического состава полимера не имеет места.

С целью возможно более полного улавливания испаряющегося растворителя формование волокна производится в закрытом пространстве — в так называемой шахте прядильной машины.

Формование волокна по мокрому способу происходит в результате взаимодействия струек прядильного раствора с различными реагентами, входящими в состав прядильной ванны. При формовании волокна по мокрому способу имеют место физико-химические процессы высаживания полимера в виде волокон из раствора, а в ряде случаев и химические реакции, приводящие к изменению состава полимера, находящегося в растворе.

По мокрому способу можно формовать все искусственные и синтетические волокна. В зависимости от природы полимера и характера растворителей, входящих в состав прядильного раствора, необходимо изменять состав прядильной ванны, т. е. состав реагентов, применяемых для высаживания полимера из раствора, а в некоторых случаях и для его химического превращения.

По сухому способу могут перерабатываться прядильные растворы, в состав которых входят только органические растворители.

В последнее время разработаны методы формования по сухому способу волокна из растворов в органических растворителях, температура кипения которых составляет 120—150°. Так получается, например, полиакрилонитрильное волокно из растворов в диметилформамиде.

При применении в качестве растворителей нелетучих реагентов, например растворов едкого натра, формование волокна по сухому способу без последующей его обработки не может быть осуществлено. Поэтому формование волокон из вязких, медно-аммиачных и белковых растворов, в состав которых входит едкий натр (вязкий и белковые растворы) или гидрат окиси меди (медно-аммиачный прядильный раствор), производится по мокрому способу.

Сухой и мокрый способы формования волокна имеют свои преимущества и недостатки.

Сухой способ формования волокна имеет следующие преимущества:

1. При формовании волокна по сухому способу, в соответствии с аппаратным оформлением процесса (вытекание струек раствора сверху и прием их внизу прядильной машины), применяются более вязкие и, соответственно, более концентрированные прядильные растворы. Как правило, при формовании волокон по сухому способу концентрация полимера в растворе в 1,5—2 раза выше, чем при формовании по мокрому способу.

2. Благодаря более высокой концентрации полимера в растворе могут быть применены более высокие скорости, чем при формировании по мокрому способу. Основным фактор, который ограничивает повышение скорости формирования при мокром способе, — гидравлическое сопротивление прядильной ванны и увеличение разбрызгивания жидкости мокрой нитью, выходящей из ванны, — при сухом способе формирования отпадает. При формировании волокна по сухому способу скорость в 5—10 раз выше, чем при формировании по мокрому способу, благодаря чему повышается производительность прядильных машин и уменьшается необходимая площадь прядильного цеха.

3. Отпадает необходимость в последующей сушке волокна. Сушка волокон, получаемых на прядильной машине по мокрому способу, связана с рядом затруднений, особенно сушка шелка на бобинах.

Недостаток сухого способа формирования — значительно бóльшая высота прядильной машины по сравнению с высотой машины, применяемой при формировании волокна по мокрому способу. Если прядильные машины, используемые при мокром способе, имеют высоту 1,5—2 м (кроме машин для формирования волокна хлорин) и устанавливаются всегда в одном этаже, то прядильные машины для формирования по сухому способу имеют высоту 5—7 м, определяемую в основном высотой прядильной шахты, в которой происходит испарение растворителя. Поэтому прядильная машина для сухого способа формирования занимает обычно в высоту два этажа.

Таким образом, сухой способ формирования имеет ряд существенных технико-экономических преимуществ. Необходимо, однако, отметить, что до настоящего времени не выяснен основной вопрос, имеющий решающее значение при выборе способа формирования волокна (в тех случаях, когда формирование может производиться как по сухому, так и по мокрому способу), — о качестве волокна, получаемого при переработке одного и того же полимера по сухому и по мокрому способу.

Выяснение этого вопроса имеет большое значение для правильного выбора метода формирования.

В тех случаях, когда при формировании волокна по мокрому способу происходят, наряду с высаживанием полимера из раствора, также и химические реакции, процесс может быть осуществлен в двух вариантах: а) формирование по двухванному способу и б) формирование по однованному способу.

Двухванным называется такой способ формирования волокна, при котором процессы высаживания и химического превращения полимера отделены один от другого. В первой ванне происходит высаживание полимера из раствора, а во второй ванне (на прядильной или на отделочной машине) имеет место химическое превращение полимера.

При формировании волокна по однованному способу как химические, так и физико-химические процессы происходят практически одновременно в одной ванне.

Каждый из вариантов мокрого способа формования волокна имеет преимущества и недостатки, изложенные в специальной части книги.

Следовательно, формование искусственных и синтетических волокон может быть осуществлено следующими методами:

I. Из расплава или переработкой полимера, находящегося в размягченном пластическом состоянии.

Таблица 12

Методы формования искусственных и синтетических волокон

Волокно	Метод формования	Скорость формования в м/мин	Температура формования в °
Вискозное	Из раствора, мокрый способ однованный (иногда двухванный)	60—100	40—50
Медно-аммиачное	Из раствора, мокрый способ двухванный	30—60	30—40
Ацетатное:			
а) триацетатное	Из раствора: мокрый способ однованный	30—40	—20
	сухой способ	150—300	40—60
б) из вторичного ацетата	Из раствора, сухой способ*	200—600	50—70
Белковое**	Из раствора, мокрый способ однованный	40—60	20—30
Хлорин	Из раствора: мокрый способ	40—60	20—30
	сухой	150—200	50—60
Волокно из поливинилиденхлорида***	Из размягченной массы . .	50—100	150—170
Полиакрилонитрильное	Из раствора: мокрый способ	30—40	40—100
	сухой	150—200	250—300
Капрон	Из расплава	500—1000	250—270
			(на прядильной головке) 20—25
			(в шахте прядильной машины) 270—290
Найлон (анид)	То же	500—1000	(на прядильной головке) 20—25
			(в шахте прядильной машины)

* Может быть получено и по мокрому способу.

** Пока получается только штапельное волокно.

*** Получается только моноволокно.

- II. Из раствора:
 - 1) по сухому способу;
 - 2) по мокрому способу:
 - а) по однованному способу,
 - б) по двухванному способу.
 - III. Из водных суспензий полимера.
- В табл. 12 приведены данные о методах формования различных типов искусственных и синтетических волокон.

2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ. РАБОЧИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПРЯДИЛЬНОЙ МАШИНЫ

Несмотря на то, что процессы формования химических волокон разных типов значительно различаются как по технологическим условиям проведения процесса, так и по аппаратурному его оформлению, все типы прядильных машин, применяемых для формования волокон, состоят из одних и тех же основных узлов и рабочих элементов, определяющих как условия формования, так и некоторые свойства получаемых волокон.

Основными рабочими элементами, наличие которых обязательно на любой современной прядильной машине, применяемой для формования химических волокон из раствора или из расплава, являются*:

- 1) прядильный насосик, обеспечивающий подачу к отдельным рабочим местам прядильной машины определенного и постоянного количества прядильного раствора или расплава в единицу времени;
- 2) фильтрпалец, в котором происходит тщательная фильтрация прядильного раствора перед поступлением его в фильеру (при формовании из раствора);
- 3) фильера, при прохождении через которую образуются тонкие струйки прядильного раствора или расплава; число отверстий в фильере определяет число элементарных волоконцев и номер (тонину) элементарного волокна;
- 4) приспособление для приема полученного волокна (бобина, прядильный диск и центрифуга, пара цилиндров или ролик), определяющее скорость формования волокна.

При формовании волокна из размягченной массы аппаратурное оформление процесса несколько меняется.

При формовании волокна из раствора прядильный раствор поступает по общему трубопроводу на прядильную машину, забирается прядильным насосиком и продавливается им через фильтрпалец в фильеру. Выходящие из фильеры тонкие струйки прядильного раствора затвердевают в шахте прядильной машины в результате испарения растворителя (при формовании по сухому способу), или же растворенный полимер высаживается в виде тонких волоконцев в прядильной ванне при взаимодействии раствора с компонен-

* Подробно о конструкции прядильных машин и об их основных элементах см. С. А. Таиров, А. Б. Чачиани, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955.

тами ванны (при формировании по мокрому способу). Образующиеся нити бесконечной длины при производстве искусственного шелка и кордной нити принимаются на бобину или, пройдя вокруг прядильного диска, укладываются в быстро вращающуюся центрифугу.

Расположение отдельных узлов и деталей на прядильной машине существенно различается в зависимости от способа формирования волокна (сухой или мокрый).

При сухом способе формирования волокна трубопровод, по которому поступает прядильный раствор на машину, и прядильный насосик устанавливаются в верхней части прядильной машины, а выходящие из фильеры струйки раствора поступают вниз в шахту прядильной машины. Формование волокна по сухому способу производится всегда сверху вниз.

На рис. 7 приведена схема формирования волокна из раствора по сухому способу, а на рис. 8 показан общий вид прядильной машины.

При формировании волокна по мокрому способу трубопровод и насосики в большинстве случаев расположены в нижней части прядильной машины. Выходящие из фильеры струйки прядильного раствора поступают в прядильную ванну, где и происходит формирование волокна.

На рис. 9 и 10 приведены схемы формирования волокна по мокрому способу на бобинной и на центрифугальной прядильных машинах.

При формировании волокна на бобинной прядильной машине по мокрому способу нить, выходящая из ванны, принимается на вращающуюся бобину, по длине которой она раскладывается нитеводителем. В ряде случаев перед приемом на бобину нить проходит через два диска, вращающихся с различной окружной скоростью. Изменяя соотношение скоростей этих дисков,

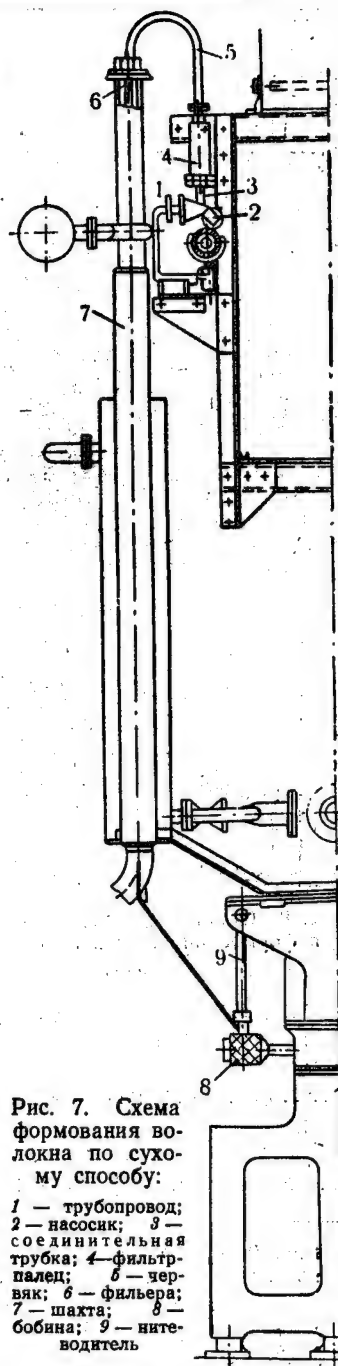


Рис. 7. Схема формирования волокна по сухому способу:

1 — трубопровод; 2 — насосик; 3 — соединительная трубка; 4 — фильтр-палец; 5 — червяк; 6 — фильера; 7 — шахта; 8 — бобина; 9 — нитеводитель

можно осуществлять вытягивание волокна в различной степени и тем самым получать волокно с различными механическими свойствами.

При формировании волокна на центрифугальной машине нить, выходящая из

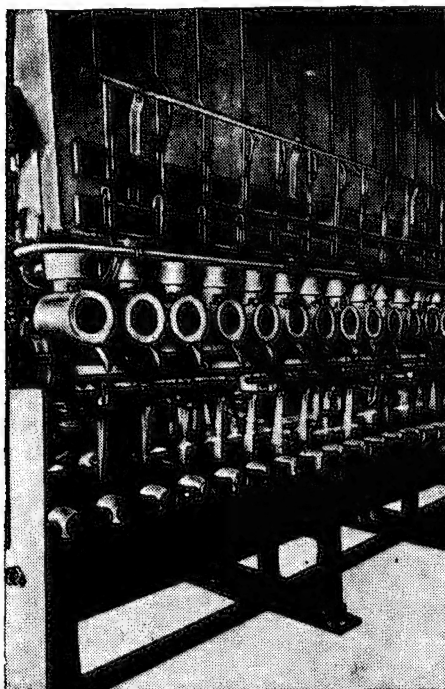
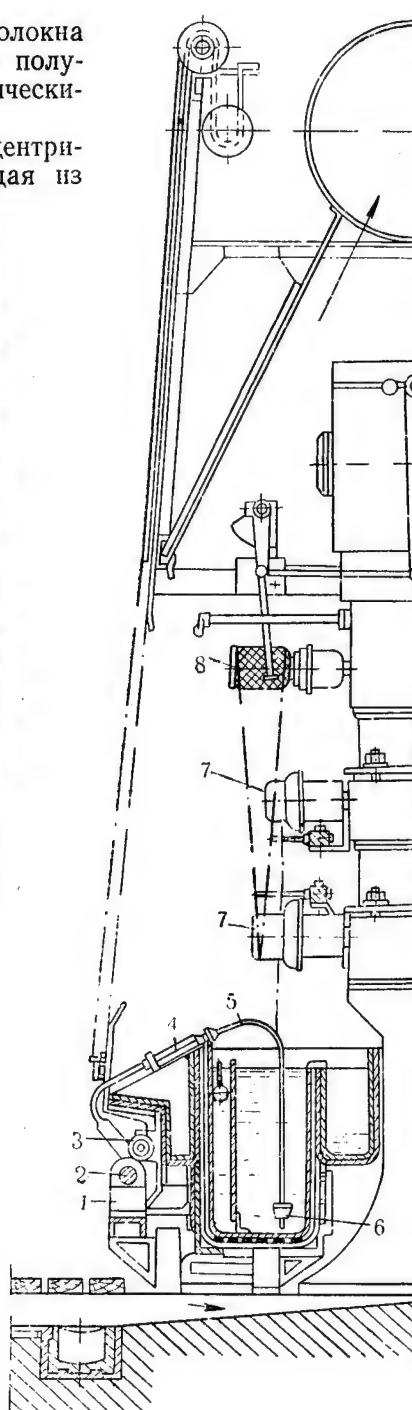


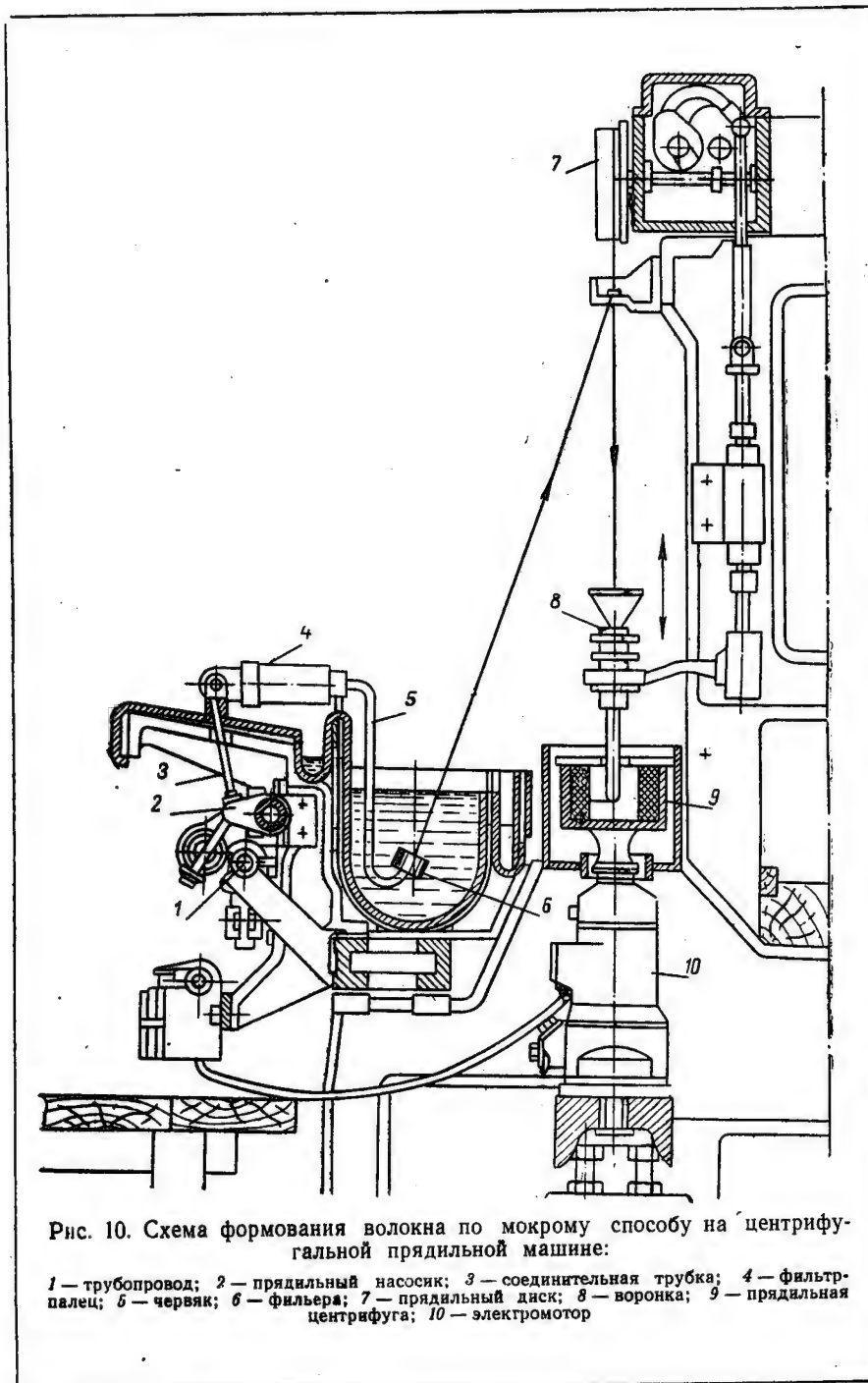
Рис. 8. Общий вид прядильной машины для формирования волокна по сухому способу

ванны, принимается на прядильный диск, затем вертикально опускается в воронку, являющуюся нитеводителем. Выходящая из воронки нить центробежной силой отбрасывается к стенкам прядильной центрифуги, вращаю-

Рис. 9. Схема формирования волокна по мокрому способу на бобинной прядильной машине:

1 — трубопровод; 2 — прядильный насосик; 3 — соединительная трубка; 4 — фильеропалец; 5 — червяк; 6 — фильера; 7 — диски для вытягивания волокна; 8 — бобина





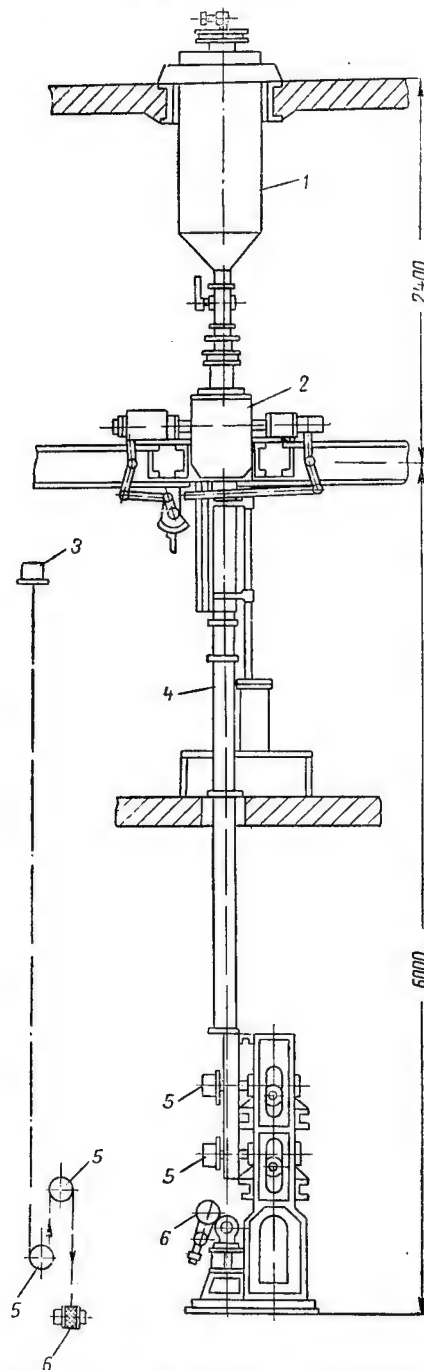


Рис. 11. Схема формирования волокна из расплава:

1 — бункер; 2 — плавильная головка; 3 — фильера; 4 — шахта; 5 — прядильные диски; 6 — бобина

72

щейся со скоростью 6000—8000 об/мин. На участке от прядильного диска до нижнего края воронки происходит кручение нити.

Формование волокна по мокрому способу может быть осуществлено и на машине, на которой производится не только формование волокна, но и различные операции его отделки, — на так называемой машине непрерывного процесса. В этом случае волокно, выходящее из прядильной ванны, принимается на ребристый ролик или на пару цилиндров с непараллельными осями (см. стр. 84).

Прядильные машины, применяемые для формования волокна из расплава, существенно отличаются от прядильной машины для формования волокна из раствора, хотя основные узлы сохраняются и в этой машине.

При формовании волокна из расплава в большинстве случаев над каждым прядильным местом расположен специальный бункер-питатель (рис. 11): в него загружается измельченный в крошку полимер, который отсюда поступает на так называемую плавильную решетку, где происходит его плавление. Расплавленная вязкая масса вытекает через щели плавильной решетки в прядильный насосик, затем проходит через сетку, на которой она фильтруется через кварцевый песок и поступает в фильеру. Выходящие из фильеры струйки расплавленной массы попадают в шахту прядильной машины, где охлаждаются током воздуха и застывают. Образующееся волокно наматывается на бобину. Следовательно, схема формования волокна из расплава в основном аналогична схеме формования волокна из раствора по сухому способу

(сверху вниз) и отличается только условиями подачи расплавленной массы к фильере (плавление полимера на решетке, фильтрация расплавленной массы).

В последнее время при формировании некоторых синтетических волокон из расплава на прядильную машину по обогреваемому и тщательно изолированному трубопроводу подается расплавленная масса непосредственно после завершения процесса синтеза полимера. При такой схеме централизованной подачи расплава конструкция прядильной машины значительно упрощается: отпадает необходимость установки бункера и плавильной решетки, уменьшается высота прядильной машины. Этот прогрессивный и экономичный способ формирования волокна из расплава в дальнейшем, бесспорно, получит широкое применение.

Остановимся вкратце на описании рабочих элементов прядильной машины. Более детально см. [1].

Прядильный насосик

Назначением прядильного насосика является подача точного количества прядильного раствора или расплавленной массы в единицу времени. Только таким путем может быть обеспечено образование равномерной по тонине нити, что необходимо для получения высококачественного волокна *.

Основными требованиями, предъявляемыми к прядильному насосику, являются:

- 1) постоянство и равномерность подачи прядильного раствора в единицу времени;
- 2) длительность работы насосика без изменения количества подаваемого раствора и равномерности подачи;
- 3) простота конструкции и удобство обслуживания.

Этим требованиям удовлетворяют прядильные насосики, применяемые в настоящее время при формировании волокна из раствора. Значительно сложнее осуществить указанные требования для прядильных насосиков, применяемых при формировании волокна из расплава. В этом случае прядильный насосик подает расплавленную вязкую массу при 250—290°. Срок службы прядильных насосиков при формировании волокна из расплава значительно меньше, чем при формировании из раствора. Если прядильные насосики, применяемые при формировании вискозного или ацетатного волокна, при условии регулярного контроля, работают без смены в течение 8—12 и даже 24 мес., то срок службы прядильных насосиков, применяемых при формировании полиамидного волокна, не превышает 3—6 мес.

В настоящее время применяются прядильные насосики двух типов — зубчатые и поршневые.

* При формировании волокна из размягченного полимера применение прядильных насосиков пока не представляется возможным.

Зубчатый насосик (рис. 12) состоит из пары зубчатых шестеренок, пришлифованных к боковым стенкам его корпуса. Зубья обеих шестеренок тщательно пригнаны друг к другу, а также к гнезду корпуса, в котором шестеренки вращаются. Внутри корпуса имеется канал для подвода прядильного раствора, оканчивающийся у места сцепления шестеренок. Прядильный раствор входит в насосик по этому каналу, соприкасается с вращающимися шестеренками и

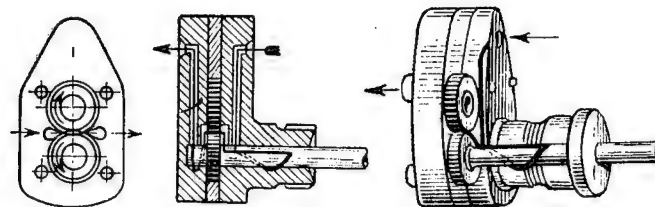


Рис. 12. Зубчатый насосик

заполняет пространство между ними. Раствор захватывается зубьями вращающейся шестеренки и, пройдя путь, указанный на рис. 12 стрелкой, поступает во вторую половину насосика, а затем по каналу в выводное отверстие, стойку и фильтрпалец.

Принцип работы поршневых насосиков заключается в поочередном засасывании прядильного раствора поршнями насосика и проталкивании его в общий канал. Для того чтобы обеспечить непрерывную и равномерную подачу прядильного раствора, применяют многопоршневые прядильные насосики. Наиболее часто применяют насосики, имеющие пять поршней.

Общее устройство пятипоршневого прядильного насосика показано на

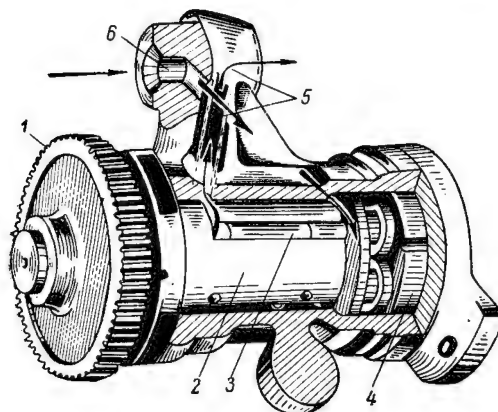


Рис. 13. Поршневой насосик:

1 — шестерня; 2 — барабан; 3 — поршни; 4 — скошенная шайба; 5 — нагнетательный канал; 6 — всасывающий канал

рис. 13. Прядильный раствор поступает в насосик через канал 6 и выходит из него через канал 5. В корпусе насосика имеется цилиндр-барабан 2 с пятью глубокими гнездами, в которых помещаются поршни 3. Барабан приводится во вращение шестерней 1, жестко с ним связанной. Вследствие скольжения головки поршня по скошенной шайбе 4 поршень совершает за один оборот барабана прямой и обратный ход. При обратном ходе поршень засасывает прядильный раствор через канал 6, а затем при прямом ходе выталкивает его в нагнетательный канал 5.

Каждый из указанных типов прядильных насосиков имеет свои преимущества и недостатки.

Преимущество зубчатых насосиков — равномерная подача, благодаря чему колебания в толщине нити сводятся к минимуму. Максимальные колебания при подаче зубчатого насосика (не изношенного) составляют 1,5%. Изготовление зубчатых насосиков проще, чем поршневых.

Недостаток зубчатых насосиков — быстрое изнашивание шестеренок, в результате чего расстояние между зубьями в отдельных местах изменяется. Поэтому изменяется и количество прядильного раствора, подаваемого насосиком за один оборот.

Второй недостаток зубчатых насосиков — невозможность регулирования подачи за один оборот, что может быть достаточно просто осуществлено при применении поршневых насосиков. Однако у поршневых насосиков при неравномерной работе отдельных поршней может иметь место более значительная пульсация, что приводит к понижению равномерности получаемого волокна.

*Зубчатые насосики получили более широкое применение. Прядильные насосики этого типа применяются, как правило, при формировании кордного и штапельного волокна, а также при подаче высоковязких растворов и расплавленной массы.

Количество прядильного раствора, подаваемого прядильным насосиком в 1 мин., определяется двумя факторами: числом оборотов насосика и величиной подачи раствора за один оборот. Количество раствора, которое требуется подавать к прядильному месту, зависит от концентрации полимера в растворе, скорости формирования и номера получаемого волокна. Чем больше скорость формирования, или чем ниже концентрация полимера в растворе (при одном и том же номере получаемого волокна), или чем ниже номер волокна (при одной и той же скорости формирования), тем больше должна быть подача прядильного раствора в единицу времени.

При формировании штапельного волокна подача раствора насосиком в 10—30 раз превышает подачу при получении филаментарной нити. Поэтому прядильные насосики, применяемые для формирования нити и штапельного волокна, значительно различаются по подаче прядильного раствора за один оборот. При получении нити применяют, как правило, насосики с подачей 0,6—1,2 мл прядильного раствора за один оборот, при получении штапельного волокна — с подачей 6—24 мл за один оборот. Подача за один оборот должна быть постоянной, и изменение количества раствора, поступающего в фильеру, при изменении номера волокна или скорости формирования регулируется числом оборотов прядильного насосика. Число оборотов прядильного насосика обычно 10—40 в минуту. При дальнейшем увеличении числа оборотов насосика ускоряется изнашивание его деталей и увеличивается возможность неравномерной подачи. Более подробно об условиях работы прядильных насосиков и методах их регулирования см. [1].

Фильтрпалец

Фильтрпалец устанавливается для дополнительной фильтрации прядильного раствора перед поступлением его в фильеру. Можно проводить формование волокна и без дополнительной фильтрации прядильного раствора, однако при этом ускоряется засорение отверстий фильеры, соответственно уменьшается время ее работы, повышается обрывность элементарных волоконцев и тем нарушается одно из условий нормальной, бесперебойной работы прядильной машины.

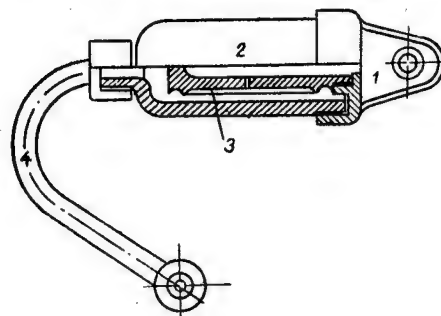


Рис. 14. Фильтрпалец:

1 — головка; 2 — корпус; 3 — палец; 4 — червяк

Поэтому всегда целесообразно проводить дополнительную фильтрацию раствора перед поступлением его в фильеру. Это достигается фильтрацией раствора, выходящего из прядильного насосика, через фильтровальную ткань (обычно плотная хлопчатобумажная ткань, шифон или батист), надетую на ребристый каркас (палец).

На рис. 14 показан разрез фильтрпальца. Прядильный раствор поступает внутрь пальца и под давлением, создаваемым

прядильным насосиком, фильтруется через фильтровальный материал. Профильтрованный раствор собирается в корпусе и по червяку поступает к фильере. Фильтрпалец для фильтрации низковязких прядильных растворов изготавливается из эбонита или различных пластических масс (карболит, винипласт), для фильтрации высоковязких растворов при давлении 10—15 ат — из фосфористой бронзы или из других сплавов.

При формовании волокна из расплава при температуре 250—280° применение фильтровальной ткани невозможно и фильтрпалец не применяется. Однако и в этом случае дополнительная фильтрация перед фильерой обязательна. Для этого расплавленную массу перед поступлением ее в фильеру пропускают через фильтрующие сетки и несколько слоев кварцевого песка.

Фильера

Фильера — небольшой металлический или стеклянный колпачок, в доньшке которого просверлены мелкие отверстия (рис. 15). Так же как и прядильный насосик, фильера является одним из важнейших элементов прядильной машины. Роль фильеры заключается в разделении общего потока прядильного раствора или расплава на ряд отдельных струек, которые затем превращаются в элементарные волоконца.

Фильера характеризуется числом отверстий, их диаметром и материалом, из которого она изготовлена.

Число отверстий в фильере определяет число элементарных волокон и при прочих равных условиях тонины элементарного волокна, т. е. его номер. Чем больше число отверстий в фильере, тем меньше количество прядильного раствора, проходящего при одной и той же подаче насосика и одной и той же скорости формования через каждое отверстие, тем выше номер элементарного волокна, равномернее формование, мягче и эластичнее получаемое волокно.

При получении так называемого моноволокна формование производится пропусканием раствора или размягченной массы через фильеру, имеющую одно или несколько отверстий. Во всех остальных случаях при формовании как шелка, так и штапельного и кордного волокна в фильере имеется значительное число отверстий.

Между общим номером и номером элементарной нити существует следующая зависимость:

$$A = \frac{a}{n},$$

где A — общий номер;

n — число отверстий в фильере;

a — номер элементарной нити.

Обычно число отверстий в фильере, применяемой при формовании искусственного шелка, составляет 24—120.

Кордная нить отличается от искусственного шелка значительно более низким номером (3—7), в среднем ее номер в 20—30 раз ниже, чем номер искусственного шелка. Так как номер элементарной нити при производстве шелка и кордной нити примерно одинаков, то число элементарных волокон в кордной нити и соответственно число отверстий в фильере для кордной нити должно быть значительно больше, чем в фильере для производства шелка; это число составляет 300—2000.

При формовании штапельного волокна отпадает понятие общего номера волокна, получаемого из одной фильеры. Образование общего жгута (см. стр. 90) лишает это понятие определенного смысла. Поэтому при формовании штапельного волокна устраняется основное ограничение, препятствующее увеличению числа отверстий в фильере, и число отверстий определяется только технологическими соображениями: чистотой раствора и, следовательно, продолжительностью работы фильеры, расположением отверстий в донышке фильеры, опасностью склейки элементарных волокон и т. д. При получении штапельного волокна число отверстий в фильере 1200—3600; на некоторых заводах применяют фильеры с числом отверстий 12 000—15 000.

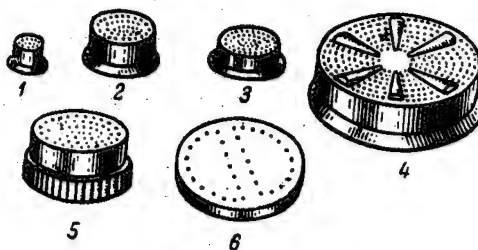


Рис. 15. Фильеры:

1 — для формования шелка; 2 — для формования кордной нити; 3 — для формования штапельного волокна, $n = 2000$; 4 — то же, $n = 12\ 000$; 5 — для формования медно-аммиачного волокна по водному способу; 6 — для формования волокна из расплава

При одном и том же номере элементарного волокна производительность прядильного места пропорциональна числу отверстий в фильере.

Диаметр отверстия фильеры имеет существенное значение для обеспечения нормальных условий формования.

Как правило, формование волокна происходит при определенной фильерной вытяжке. Фильерной вытяжкой (A) называется отношение разности между скоростью приема сформованной нити (v) бобиной или прядильным диском и скоростью истечения прядильного раствора из отверстий фильеры (v_1) к скорости истечения раствора (v_1), выраженное в процентах:

$$A = \frac{(v - v_1) \cdot 100}{v_1} [\%].$$

Скорость истечения раствора определяется отношением объема раствора, вытекающего в единицу времени, к так называемому живому сечению фильеры, т. е. к суммарной площади всех отверстий фильеры. При одной и той же скорости формования, т. е. при одной и той же скорости приема нити, фильерная вытяжка тем больше, чем больше диаметр отверстия фильеры (при одном и том же числе отверстий), чем больше число отверстий (при одном и том же диаметре отверстий) или чем меньше количество подаваемого раствора, т. е. чем выше номер волокна.

Эти соотношения можно представить суммарно в виде следующей формулы:

$$A \cong \frac{k d n N v}{v_1},$$

где A — фильерная вытяжка;

d — диаметр отверстий в мм;

n — число отверстий;

N — номер нити;

v — скорость формования в м/мин;

v_1 — скорость вытекания прядильного раствора из отверстий фильеры в м/мин;

k — коэффициент пропорциональности.

Изменяя эти факторы, можно получить любую величину фильерной вытяжки.

Величина фильерной вытяжки оказывает известное влияние на формование волокна. Как правило, при формовании волокна по мокрому способу величина фильерной вытяжки составляет 10—20 %, при формовании волокна по сухому способу — 200—300 %, а при формовании из расплава — 2000—3000 %. Формование синтетических карбоцепных волокон из раствора в большинстве случаев проводится при отрицательной фильерной вытяжке. Еще 15—20 лет назад придавали большое значение увеличению фильерной вытяжки как одному из методов повышения прочности получаемых волокон.

Однако это предположение не оправдалось. Вытягивание волокна с целью повышения его прочности должно проводиться только тогда, когда нить находится в пластическом состоянии. Увеличение фильерной вытяжки даже до 20 000%, как это имеет место при особом аппаратном оформлении процесса формирования вязкозных или медно-аммиачных волокон в воронке, не дает заметного повышения прочности волокна.

Независимо от абсолютного значения фильерной вытяжки, для обеспечения равномерного формирования волокна всегда необходимо проводить процесс при определенной и постоянной величине фильерной вытяжки. Так как при повышении номера элементарного волокна должно быть увеличено число отверстий в фильере, то для сохранения величины фильерной вытяжки без изменения необходимо, чтобы скорость вытекания прядильного раствора (величина u_1 в предыдущей формуле) оставалась постоянной. Это условие, при сохранении параметров процесса формирования без изменения, может быть выполнено только в том случае, если живое сечение фильеры останется без изменения, т. е. если имеет место следующее равенство:

$$n_1 d_1^2 = n_2 d_2^2.$$

Следовательно, с увеличением числа отверстий в фильере необходимо для сохранения условий формирования волокна без изменения уменьшить диаметр отверстий фильеры. Чем меньше диаметр отверстий фильеры, тем больше возможность их засорения, тем тщательнее должна проводиться фильтрация прядильного раствора. Поэтому получение волокон с высоким номером элементарного волокна, при формировании которых применяются фильеры с меньшим диаметром отверстий, связано с повышением тщательности фильтрации прядильного раствора. Обычно для формирования волокна по сухому и мокрому способу применяют фильеры с диаметром отверстия 0,07—0,08 мм. При получении волокна с элементарным номером 4500—9000 диаметр отверстия фильеры уменьшают до 0,06 мм.

При формировании вязкозного или медно-аммиачного волокна в воронках с очень большой фильерной вытяжкой (5000—20 000%) величина отверстий фильеры должна быть значительно увеличена. В этом случае применяют фильеры с диаметром отверстия до 1 мм.

При формировании волокна из расплава применяют фильеры с диаметром отверстия 0,25 мм.

Для изготовления фильер могут применяться различные материалы, обладающие достаточной твердостью для того, чтобы обеспечить получение путем сверления вполне одинаковых отверстий. Размер их, а также форма доньшка фильеры не должны изменяться в результате длительной эксплуатации при повышенном давлении. Кроме того, материал фильеры должен быть достаточно устойчивым к действию компонентов прядильной ванны (при формировании волокна по мокрому способу) или к высоким температурам (при формировании волокна из расплава).

Фильеры, как правило, изготавливаются из металла. Попытки изготовления фильер из стекла не дали благоприятных результатов, так как при длительной эксплуатации стекло крошится и форма отверстий изменяется. Кроме того, в стеклянной фильере затруднительно получение вполне одинаковых отверстий.

При формировании волокна по сухому способу из растворов в органических растворителях, а также при получении медно-аммиачного волокна по мокрому способу применяются фильеры, изготовленные из никеля.

Фильеры, применяемые при формировании волокон из расплава при высоких температурах, изготавливаются из высоколегированных нержавеющей жароупорных сталей.

Значительные затруднения представляет выбор материалов при изготовлении фильер для получения волокна по вязкозному способу. Формование вязкозного волокна производится в ванне, содержащей 10—15 % серной кислоты, при 40—50°. В вязкозном растворе содержится 6—7 % NaOH. Следовательно, в данном случае материалы для изготовления фильер должны быть устойчивыми к действию как кислот, так и щелочей. Обычно в вязкозном производстве применяют фильеры, изготовленные из сплава золота и платины (90 : 10). В последнее время начинают применять, особенно при получении штапельного волокна, фильеры, изготовленные из тантала. Кроме значительной экономии драгоценных металлов, при применении фильер из тантала, обладающего большей твердостью, чем сплав золота и платины, устраняется возможность выпучивания доньшка фильеры при частичном засорении отверстий и происходящем вследствие этого повышении давления в фильере.

Приспособления для приема сформованной нити

Для приема сформованной нити бесконечной длины (шелк, кордная нить) на прядильной машине могут быть использованы различные приспособления, из которых практическое применение получили: бобина, центрифуга, в которую нить поступает, пройдя вокруг прядильного диска, и ролик (или пара цилиндров).

При производстве штапельного волокна по мокрому способу нить принимается на прядильный диск и затем передается в аппарат для промывки и отделки волокон.

Скорость вращения приемного приспособления определяет скорость приема нити и, тем самым, скорость формования. Повышение скорости формования и, соответственно, производительности прядильной машины может быть достигнуто только увеличением скорости вращения приемного приспособления, т. е. увеличением числа оборотов или диаметра бобины, ролика, прядильного диска. Характер приемного приспособления определяет аппаратное оформление процесса формования и тип прядильной машины.

Бобина. При приеме нити на бобину с прядильной машины снимается некрученное волокно. Кручение волокна, необходимое для его

последующей переработки, производится на крутильной машине. Бобина представляет собой полый цилиндр с перфорированной стенкой, на который наматывается волокно. Перфорация в стенке бобины необходима для обеспечения прососа жидкости при последующей промывке и отделке волокна, находящегося на бобине. Эти процессы необходимы при получении волокна из растворов по мокрому способу, а также в ряде случаев при формировании волокна из расплава (полиамидное волокно).

Бобины, применяемые при формировании волокна различных типов, значительно различаются по материалу и размерам (длина и диаметр). В табл. 13 приведены основные данные о бобинах, используемых для приема волокна на различных прядильных машинах.

Таблица 13

Характеристика бобин, применяемых при формировании искусственных и синтетических волокон

Волокно	Размеры бобины в мм		Материал
	длина	диаметр	
Вискозное	150—220	70—160	Алюминий бакелитированный
Ацетатное	130—160	90	То же
Капрон	180—200	140—180	Картон прессованный бакелитированный
Хлорин	160—230	90—125	Сталь бакелитированная

Чем больше длина и диаметр бобины, тем больше нити можно намотать на бобину при одной и той же толщине намотки, тем реже производится съём бобин с прядильной и крутильной машин и тем меньше, соответственно, расход рабочей силы на обслуживание этих машин. С увеличением диаметра бобины, и веса шелка, наматываемого на бобину, уменьшается также общее число бобин, находящихся в обороте, и число аппаратов, необходимых для промывки и отделки нити на бобинах.

При приеме нити на бобину, вращающуюся с постоянной угловой скоростью, по мере увеличения толщины слоя нити на бобине (толщины намотки) увеличивается наружный диаметр бобины и повышается окружная скорость вращения; при сохранении остальных условий формирования волокна без изменения это привело бы к постепенному повышению общего номера получаемого волокна. Для устранения этого недостатка и получения равномерного по тонине волокна на бобинной прядильной машине имеются специальные приспособления — вариаторы, или коноиды, автоматически уменьшающие число оборотов бобин с увеличением толщины намотки. Подробнее о работе этих приспособлений см. [1].

Центрифуга. При приеме нити в быстро вращающуюся центрифугу выходящая из прядильной ванны нить принимается на прядильный диск и затем, пройдя через стеклянную воронку, укладывается в центрифугу.

Скорость формования на центрифугальной машине определяется только окружной скоростью вращения прядильного диска. В тех случаях, когда получают волокно повышенной прочности и, следовательно, необходимо дополнительное вытягивание волокна, на прядильной машине устанавливают два прядильных диска, вращающихся с различной скоростью, что приводит к вытягиванию волокна в процессе его формования.

Прядильная центрифуга (рис. 16), в которую принимается нить, вращается со скоростью 6000—10 000 об/мин., и нить под

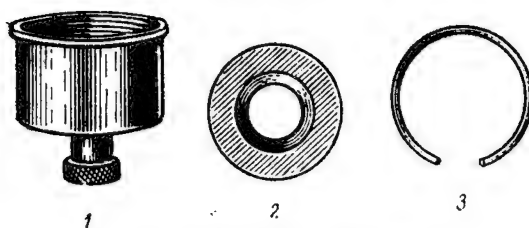


Рис. 16. Прядильная центрифуга:

1 — кружка; 2 — крышка; 3 — резиновое кольцо

действием центробежной силы отбрасывается к стенке центрифуги. Во избежание выбрасывания нити из центрифуги последняя закрывается сверху крышкой, которая прижимается к центрифуге проволоочной пружиной или кольцом из круглой резины.

Центрифуга приводится во вращение от индивидуального электромотора — она насаживается на специальную насадку, надетую на вал мотора. Электромотор питается переменным током (80—130 в и 100—130 пер./сек.). Поэтому на заводе центрифугального шелка необходимо иметь умформерную подстанцию.

Толстый слой крученого шелка, собирающегося в центрифуге в виде толстостенного полого цилиндра, носит название прядильного кулича.

При приеме нити в центрифугу происходит кручение волокна, благодаря чему в большинстве случаев отпадает необходимость дополнительного кручения волокна в крутильных цехах. Крутка волокна (a), характеризующаяся числом витков на 1 м, определяется соотношением:

$$a = \frac{n}{v},$$

где n — число оборотов прядильной центрифуги;

v — скорость формования в м/мин.

Следовательно, при одном и том же числе оборотов прядильной центрифуги крутка волокна тем меньше, чем выше скорость формования.

В настоящее время имеются прядильные центрифуги с числом оборотов 12 000—15 000 в минуту, однако их применение пока при-

водит к резкому увеличению расхода электроэнергии. В первом приближении можно принять, что при существующих конструкциях центрифуги и гнезда расход электроэнергии пропорционален третьей степени числа оборотов прядильной центрифуги. Уменьшение расхода электроэнергии возможно путем изменения формы центрифуги (более обтекаемая форма), уменьшения сопротивления при ее вращении, изменения формы и характера поверхности гнезда, внутри которого вращается центрифуга, и правильной балансировки. При осуществлении этих мероприятий может быть повышено число оборотов центрифуги.

Прядильные центрифуги изготавливаются из пластических масс (преимущественно из фенольно-формальдегидной смолы). При повышении числа оборотов центрифуги более 7200 в минуту и увеличении размеров центрифуги требования к механической прочности центрифуг повышаются. В этих случаях целесообразно изготавливать центрифуги из алюминия и покрывать их лаком из фенольно-формальдегидной смолы.

Вопрос о преимуществе бобинного или центрифугального метода формования искусственного шелка по мокрому способу до настоящего времени не может быть окончательно решен. На различных этапах развития промышленности искусственного волокна, в частности вискозного, каждый из этих методов имел определенные временные преимущества. Такое положение существовало в период разработки и промышленного освоения методов сокращенной отделки волокна, получения нити высокого общего номера и т. д. В настоящее время технико-экономические показатели процесса формования нити на прядильных машинах обоих типов в основном одинаковы. Как на бобинных, так и на центрифугальных машинах может быть получена нить с высоким общим или элементарным номером; для шелка, полученного на бобинных и на центрифугальных машинах, реализован в производственных условиях метод сокращенной отделки. Скорость формования на бобинной машине на 15—20% выше, чем на центрифугальной, однако возможно дальнейшее повышение скорости формования и на центрифугальной машине.

Серьезным недостатком бобинного шелка по сравнению с центрифугальным является меньшая равномерность его по удлинению вследствие неравномерной усадки волокна при сушке на жестком каркасе (бобине). Для устранения этого недостатка предложено ряд мер, излагаемых в гл. XIII. Таким образом, в отношении равномерности получаемого волокна центрифугальный метод формования волокна по мокрому способу имеет пока существенное преимущество.

Приспособления для приема нити при непрерывном процессе формования и отделки. Использование в качестве промежуточного приемного механизма ребристого ролика или пары цилиндров с непараллельными осями принципиально изменяет как аппаратное оформление, так и технологические параметры процесса формования волокна [2].

Обработка нити на ребристом ролике или на паре цилиндров является предпосылкой для создания непрерывного процесса формования и отделки искусственных и синтетических волокон. При приеме нити бесконечной длины на бобину или в центрифугу всегда образуется толстый слой нити. При последующих процессах промывки и отделки волокна просос жидкости производится через этот слой волокна, обладающий значительным сопротивлением, что и обуславливает необходимость проведения каждой операции в течение длительного времени.

Чтобы сделать возможным непрерывный процесс формования и отделки шелка и кордной нити, необходимо значительно уменьшить продолжительность отдельных обработок и осуществить их на рабочих механизмах прядильной машины, имеющих небольшие размеры, причем должна быть обеспечена самозаправка нити на этих механизмах. Без этого использование машин для непрерывного процесса формования и отделки в производственных условиях не представляется возможным.

Применение ребристых роликов или парных цилиндров с непараллельными осями в качестве приемного механизма дает возможность выполнить эти требования. Самозаправка нити происходит благодаря расположению осей двух вращающихся цилиндров под небольшим углом по отношению друг к другу.

При приеме на ребристый ролик или на парные цилиндры нить непрерывно проходит через ролик или цилиндры, делая на них 30—100 витков. Общий путь, проходимый нитью на ролике, составляет обычно 30—75 м (среднее расстояние между витками 2,5 мм). Следовательно, продолжительность пребывания нити на ролике при скорости формования 60 м/мин не превышает 1 мин. За это время и должна быть проведена необходимая обработка волокна теми или иными реагентами. Возможность проведения промывки или отделки волокна в течение такого короткого времени, тогда как для шелка, находящегося на бобине или в куличе, продолжительность операции составляет не менее 10—15 мин., объясняется тем, что на ролике обработке подвергается тонкий слой нити и сопротивление прососу жидкости через нить при этом очень невелико.

Сушка одиночного волокна на ролике может быть проведена за 1—3 мин., в то время как в толстом слое (на бобине или в куличе) этот процесс продолжается 12—48 час.

Принцип работы ролика при непрерывном процессе формования и отделки волокна — винтовое перемещение движущейся нити — определяет его конструкцию. Ролик состоит из двух жестких ребристых цилиндров, оси которых смещены и перекрещиваются.

В ролике два цилиндра с перекошенными и эксцентрично расположенными осями (что является, как уже указывалось, предварительным условием осуществления самозаправки движущейся нити) входят один в другой. Так как сплошные тела цилиндров нельзя было бы совместить, их делают ребристыми. Цилиндры

вкладываются один в другой таким образом, что ребра одного цилиндра заполняют прорези другого.

Внутренний ребристый цилиндр жестко посажен на центральный вращающийся вал. Этот вал проходит через эксцентричную неподвижную втулку, ось которой перекошена по отношению к оси вала, а следовательно, и к оси внутреннего цилиндра.

На втулку посажен наружный ребристый цилиндр, получающий вращение от внутреннего цилиндра благодаря взаимному сцеплению ребер цилиндров.

При вращении внутреннего цилиндра (жестко связанного с валом) ребра его увлекают внешний цилиндр, который посажен на эксцентрик и приобретает второе, дополнительное (перпендикулярное его образующей) движение по отношению к внутреннему цилиндру: подъем и опускание ребер и передвижение в осевом направлении. Эти движения дают возможность приподнимать витки нити над поверхностью внешнего цилиндра и переносить их вдоль образующей, что приводит к автоматическому передвижению всего слоя нити от одного конца ролика к другому при сохранении постоянного количества витков нити на ролике [2].

При заправке нити достаточно накинуть конец ее на ролик. Винтовая укладка на ребристых роликах описанной конструкции образуется автоматически. Общий вид ролика приведен на рис. 17.

Обычно ролик, применяемый на машине непрерывного процесса, имеет следующие размеры: длина 180—225 мм, диаметр 150 мм. Общая длина нити, обрабатываемой на ролике, 30—75 м. Расход жидкости при обработке нити на каждом ролике 150—225 л на 1 кг волокна. Под каждым роликом расположена ванна, в которую стекает жидкость, применяемая для обработки. Путем рециркуляции эта жидкость используется повторно. Материал для роликов, на которых проводится обработка волокна различными жидкостями, выбирается с учетом возможного агрессивного действия этих жидкостей. Ролики изготавливаются из специальных фенольно-формальдегидных смол, устойчивых к действию кислот и слабых щелочей. Задача изготовления роликов из материалов, вполне устойчивых к действию щелочей, пока еще не решена полностью.

На каждом ролике проводится определенная операция — промывка, обработка кислотой, мыльным раствором, сушка. В тех случаях, когда за время прохождения нити на ролике данная операция не заканчивается, ее продолжают на втором ролике. Следовательно, число роликов на машине непрерывного процесса соответствует числу операций при формировании и отделке волокна или несколько больше. Соответственно изменяется габарит машины, в частности ее высота. В зависимости от числа операций и кон-

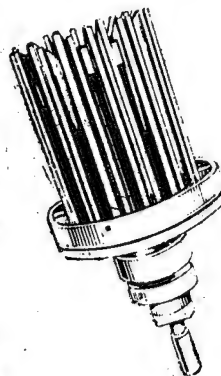


Рис. 17. Ролик для непрерывного формирования и отделки

струкции эти машины могут изготавливаться одно-, двух- и трех-этажными.

Обработку и сушку отдельной нити можно проводить не только при приеме нити на ролики, но и при приеме на два цилиндра, расположенные под некоторым углом друг к другу, с перекрещивающимися осями (рис. 18). В этом случае нить непрерывно проходит по цилиндрам, орошаемым жидкостью, применяемой для обработки.

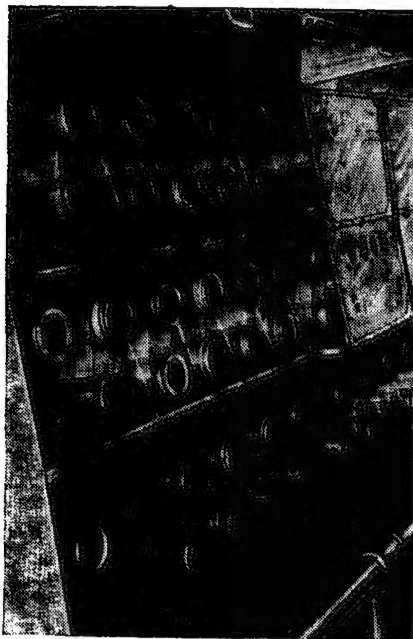


Рис. 18. Прием нити на пару цилиндров

Прием нити на два цилиндра вместо роликов имеет бесспорные преимущества при получении волокна низкого номера, так как при отделке, а особенно при сушке толстой нити на роликах, вследствие больших напряжений при усадке волокна может произойти деформация и даже поломка ролика. Поэтому при получении кордной нити с общим номером 3—7 по непрерывному методу, а иногда и штапельного волокна, целесообразно осуществлять прием нити на цилиндры, а не на ролики. Прием нити на цилиндры имеет также и то преимущество, что при этой схеме непрерывного процесса все необходимые операции обработки волокна различными жидкостями могут быть осуществлены не на нескольких парах цилиндров, расположенных последовательно одна под другой (аналогично обработке волокна на роликах), а на различных секциях

одной пары цилиндров. При проведении всех операций на одной паре цилиндров габарит машины (высота) значительно уменьшается. Для осуществления этой, более целесообразной схемы формования и отделки волокна необходимым условием является устранение смешивания и отдельный отвод жидкостей, применяемых для отделки волокна на различных секциях цилиндров. Непрерывное формование, отделка и сушка волокна на двух цилиндрах могут быть осуществлены в нескольких вариантах.

Более детально о конструкции различных машин для непрерывного процесса формования, отделки и сушки волокна см. [2].

Непрерывный процесс формования и отделки волокна целесообразен только тогда, когда при получении волокна после формования требуется ряд последующих операций отделки. Объединение этих операций на одном агрегате значительно снижает трудоемкость

работы, уменьшает число перегрузок и паковок и тем самым дает значительный технико-экономический эффект.

Применение машин непрерывного формования и отделки целесообразно в тех случаях, когда процессы отделки и сушки имеются, но формование волокна производится при высоких скоростях, например при формовании волокна капрон из расплава при скоростях 800—1000 м/мин. При таких скоростях время пребывания нити на ролике резко сокращается (до 0,1 мин.) и вымывание лактама из капронового волокна или сушка на одном ролике за такой промежуток времени крайне затруднительна.

Метод непрерывного формования и отделки волокна целесообразно использовать при формовании волокна по мокрому способу и особенно при получении вискозного и медно-аммиачного волокна. Советскими исследователями проведена большая работа по разработке и дальнейшей рационализации формования вискозной нити и в первую очередь кордной нити по непрерывному методу.

Процесс непрерывного формования и отделки искусственных волокон может быть осуществлен в нескольких вариантах:

- 1) непрерывное формование и отделка совместно с сушкой и кручением волокна;
- 2) непрерывное формование и отделка без сушки и кручения;
- 3) непрерывное формование и отделка волокна без сушки с приемом нити в центрифугу.

Таким образом, для формования химических волокон могут быть использованы, в зависимости от условий приема нити, прядильные машины различных типов: бобинные, центрифугальные и машины для непрерывного формования и отделки.

При формовании на высоких скоростях по сухому способу или из расплава применяется по указанным выше причинам бобинный способ формования.

При формовании нити по мокрому способу (вискозное, медно-аммиачное волокно) могут быть использованы прядильные машины всех указанных типов.

Наиболее перспективным методом формования шелка и особенно кордной нити по мокрому способу является непрерывный процесс формования и отделки.

Этот способ имеет следующие преимущества:

1. Значительное ускорение производственного цикла. Так, например, весь процесс формования, промывки, отделки, сушки и кручения нити на машине непрерывного процесса продолжается 5—10 мин., в то время как при проведении этих операций отдельно в толстом слое волокна общая продолжительность процесса составляет 2—3 дня.

2. Высокая равномерность отделки волокна.

3. Уменьшение размеров производственных площадей.

4. Значительное улучшение условий труда в производственных цехах благодаря устранению выделения вредных газов в помещении (в производстве вискозного волокна). Этот факт имеет осо-

бенно большое значение при получении кордной нити низкого номера.

Советские инженеры работают над дальнейшим упрощением и улучшением конструкций машин непрерывного процесса. Успешное решение этой задачи обеспечит ведущую роль Советского Союза в промышленной реализации технически передовых методов формования искусственных волокон.

3. МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ОБЩЕГО И ЭЛЕМЕНТАРНОГО НОМЕРА В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ

Общий номер получаемой нити зависит от концентрации полимера в прядильном растворе, подачи насосика и скорости формования. В тех случаях, когда при последующих операциях происходит значительное вытягивание волокна (например, при производстве синтетических волокон), общий номер готовой нити в несколько раз выше, чем номер нити, получаемой на прядильной машине.

Общий номер полученной нити (N) тем меньше, чем выше концентрация полимера в растворе (c), чем больше подача прядильного насосика (n) и чем меньше скорость формования (v):

$$N = k \frac{v}{cn} ,$$

где k — коэффициент пропорциональности.

При изменении одного из указанных факторов и необходимости сохранения общего номера волокна без изменения должны быть соответственно изменены другие параметры, определяющие номер волокна. Так, например, при повышении концентрации полимера в растворе должно быть уменьшено число оборотов прядильного насосика для того, чтобы номер нити остался без изменения. При повышении скорости формования должно быть соответственно увеличено число оборотов насосика.

Изменение числа и диаметра отверстий в фильере, а также величины фильерной вытяжки, при сохранении остальных условий формования, не изменяет общего номера нити.

Номер элементарного волокна при одном и том же общем номере нити зависит только от числа отверстий в фильере. Изменение других параметров процесса формования волокна, не сопровождающееся одновременным изменением общего номера, не влияет на номер элементарного волокна.

4. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМОВАНИЯ МОНОВОЛОКНА, КОРДНОЙ НИТИ И ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА. ФОРМОВАНИЕ ПЛЕНКИ

Изложенные выше принципы аппаратного оформления процесса формования волокон имеют общий характер и относятся ко всем видам химических волокон. Однако для различных типов волокон эти положения несколько изменяются в зависимости от

условий формования, определяемых номером волокна, а также условий последующей переработки волокон. Ниже изложены основные особенности, характеризующие условия формования волокон различных типов и отличающие их от условий формования искусственного шелка.

Моноволокно

Моноволокно вырабатывается пока в сравнительно незначительных количествах. Получение гидратцеллюлозного моноволокна с номером 3—5, как правило, нецелесообразно ввиду малой эластичности и низкой эксплуатационной ценности такого волокна. Практическое применение получило эластичное полиамидное моноволокно, которое используется для технических целей и для изготовления чулок. Известное применение имеет моноволокно, получаемое из некоторых типов карбоцепных полимеров.

Кордная нить

Кордная нить отличается от искусственного шелка двумя основными показателями: а) более низким общим номером (при одинаковом элементарном номере), б) более высокой прочностью и соответственно более низким удлинением.

Если общий номер нити искусственного шелка составляет 60—150, то общий номер кордной нити, получаемой на заводах искусственного волокна, изменяется в зависимости от типа прядильных машин, на которых производится формование волокна, в пределах 3—7. Поэтому при формировании вискозной кордной нити необходимо применять, как уже указывалось, фильеры со значительно большим числом отверстий (300—2000), а при выборе типа прядильной машины — учитывать более высокую производительность одного прядильного места и необходимость более частого съема бобин или куличей с прядильной машины.

Вторым показателем высококачественной кордной нити является высокая разрывная прочность, на 50—100% превышающая прочность нити, получаемой в обычных условиях формования.

Для получения прочной нити при формировании по мокрому способу сформованное пластичное волокно вытягивается непосредственно на прядильной машине.

Поэтому при получении кордной нити по мокрому способу всегда должны быть установлены на прядильной машине специальные вытяжные приспособления (обычно два прядильных диска, вращающихся с различной скоростью), обеспечивающие вытягивание волокна при повышенной температуре. При формировании шелка вытяжные приспособления устанавливаются только при получении волокна повышенной прочности. При получении полиамидной и полиэфирной кордной нити дополнительное вытягивание сформованного волокна производится на крутильно-вытяжной машине, иногда при повышенной температуре.

Штапельное волокно

Фильера, применяемая при формировании штапельного волокна, имеет значительно большее число отверстий не только по сравнению с фильерой для формирования шелка, но и по сравнению с фильерой для формирования кордной нити. Соответственно значительно увеличивается подача прядильного раствора к фильере. При формировании волокна по мокрому способу необходимо обеспечить повышенную скорость циркуляции прядильной ванны и более высокую концентрацию компонентов в ванне. При формировании волокна по сухому способу должны быть повышены количество подаваемого воздуха и температура воздуха в прядильной шахте.

Существенно отличаются при формировании штапельного волокна по мокрому способу и условия приема сформованной нити. В большинстве случаев нецелесообразно производить прием значительного количества волокна, выходящего из фильеры (общий номер волокна, выходящего из фильеры, 1—2), на пару цилиндров, как это происходит при непрерывном процессе формирования и отделки шелка и кордной нити. Агрегирование процессов формирования, промывки и отделки штапельного волокна, получаемого по мокрому способу, осуществляется по иной, более простой схеме. Выходящее из фильеры волокно принимается на прядильный диск и затем по системе неподвижных или вращающихся роликов и дисков поступает в так называемый желоб прядильной машины для промывки и затем на отделочный аппарат. Волокно, выходящее из следующей фильеры, поступает на те же транспортирующие устройства и соединяется с волокном, выходящим из первой фильеры. К образуемому жгуту присоединяется волокно, выходящее из следующих фильер, и таким образом толщина жгута, проходящего на прядильной машине, непрерывно увеличивается. Общий номер жгута, выходящего из прядильной машины и поступающего на отделку, доходит до 0,15—0,05.

При формировании штапельного волокна по сухому способу и из расплава в большинстве случаев нить, выходящая из каждой фильеры, принимается на бобину.

Пленка

Формование пленки принципиально не отличается от формования волокна. Как правило, все полимеры, используемые для получения волокон, могут быть применены и для получения пленок. Пленки могут формоваться из растворов (по сухому или мокрому способу) или из расплава (получение полиамидных и полиэфирных пленок).

Машины, применяемые для получения пленки, существенно отличаются от прядильных машин для получения волокон. Фильера, из которой вытекает раствор, представляет собой массивный стальной или чугунный корпус, в нижней части которого расположены тщательно отполированные пластины, при сдвигании которых образуется щель фильеры.

Вытекающий из фильеры раствор принимается на широкую ленту (при формировании по сухому способу); лента проходит в закрытую камеру, где растворитель испаряется и образуется пленка. При формировании по мокрому способу образующаяся пленка проходит по роликам ряд секций проходного аппарата, где производится последовательно необходимая обработка ее; затем пленка высушивается на сушильных барабанах и наматывается в рулон.

Основные отличия в условиях формирования пленки и волокна определяются тем, что толщина пленки больше, чем толщина элементарного волокна. Толщина пленки составляет 20—50 мк, в то время как толщина элементарного волокна не превышает 10—12 мк. Поэтому формирование пленки должно производиться медленнее и при более низких скоростях, чем формирование волокна. Так, например, если скорость формирования ацетатного шелка по сухому способу — около 250 м/мин, то при получении ацетатной пленки скорость формирования не превышает 4—5 м/мин. При формировании вискозной пленки в большинстве случаев применяются в 2—3 раза более низкие скорости, чем при формировании вискозного волокна, и, кроме того, путь пленки в ванне в 3—5 раз больше, чем путь нити в ванне.

Кроме того, при формировании пленки необходимо вводить в состав пленки специальные вещества, так называемые пластификаторы, повышающие пластические, а в ряде случаев и эластические свойства пленки. Без введения пластификаторов пленки из гидратцеллюлозы и из эфиров целлюлозы получаются хрупкими и не могут быть практически использованы. Количество пластификатора, вводимого в пленку, составляет 15—25% по весу. В качестве пластификаторов могут применяться высококипящие, труднелетучие вещества, хорошо совмещающиеся с полимером. Так, например, для вискозной пленки в качестве пластификатора применяется глицерин, для нитроцеллюлозной — камфара и трикрезилфосфат, для ацетилцеллюлозной — дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.

Введение пластификаторов в пленку обуславливает в большинстве случаев понижение разрывной прочности с одновременным повышением удлинения и устойчивости пленки к действию многократных деформаций (увеличивается число изгибов, выдерживаемых пленкой). В зависимости от характера применяемого пластификатора могут изменяться и другие технически важные свойства пленок, например устойчивость к действию высоких и низких температур, горючесть, водостойкость и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Таиров, А. Б. Чачхяни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955; П. П. Матиссен, Производство вискозного штапельного волокна, Гизлегпром, 1949, стр. 53—56.
2. Н. Л. Лифшиц, «Текстильная промышленность», № 3 (1946); С. А. Таиров, А. Б. Чачхяни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955, стр. 338—355.

Глава V

ОТДЕЛКА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И ПОДГОТОВКА ИХ К ТЕКСТИЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОТДЕЛКИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Получаемое в результате процесса формования волокно в большинстве случаев не может быть непосредственно применено для производства тканей и трикотажных изделий или пряжи (при выработке штапельного волокна).

Для того чтобы подготовить волокно к переработке на ткацких и трикотажных фабриках, необходимо провести ряд дополнительных операций, объединяемых общим понятием — отделка волокна.

В общий цикл отделки волокна на заводах химических волокон входят следующие операции:

- 1) обработка волокна различными реагентами с целью удаления примесей и загрязнений, находящихся в волокне;
- 2) отбелка волокна;
- 3) замасливание волокна и обработка его различными реагентами (авиваж, аппретирование) с целью облегчения последующих процессов текстильной переработки и придания волокну особых свойств;
- 4) сушка волокна;
- 5) кручение нити;
- 6) перемотка крученой нити на паковки, удобные для транспортировки и переработки на текстильных фабриках;
- 7) сортировка волокна.

Не все перечисленные операции являются обязательными и необходимыми при получении различных типов искусственных и синтетических волокон. В зависимости от способа формования и условий последующей переработки волокна некоторые из указанных стадий процесса отделки оказываются лишними; так, например, при получении штапельного волокна операции 5 и 6-я исключаются.

Как правило, волокна, формование которых проводится по сухому способу, не содержат примесей. Следовательно, для этих волокон отпадает необходимость специальной обработки для удаления примесей. Исключение составляет только волокно капрон.

При формировании этого волокна образуется некоторое количество мономера — капролактама, который должен быть удален из волокна при последующей обработке.

Удаление примесей и загрязнений в процессе отделки необходимо при формировании искусственных волокон по мокрому способу (вискозное, медно-аммиачное и белковое волокна).

Отбелка получаемого волокна не проводится в тех случаях, когда волокно предназначено для окраски в темные тона, а также для всех волокон, используемых для технических целей (кордная нить, фильтровальные ткани, электроизоляционные материалы, рыболовные сети и т. п.).

В последнее время получает все большее применение метод окрашивания волокон в процессе их формирования, имеющий ряд существенных преимуществ. Естественно, что при использовании этого метода необходимость в отбелке волокна отпадает.

Отбелка применяется для искусственного гидратцеллюлозного шелка, предназначенного для изготовления текстильных изделий определенного ассортимента. Отбелка необходима при получении искусственных волокон, окрашиваемых в светлые тона. Получение ярких и сочных тонов окрасок возможно только при крашении хорошо отбеленного волокна или ткани.

Сушка необходима для волокон, которые подвергаются в процессе отделки мокрым обработкам или формирование которых проводилось по мокрому способу. При формировании волокон по сухому способу или из расплава сушка волокон, если они не подвергаются последующим мокрым обработкам, является излишней.

Кручение волокна необходимо для всех типов искусственных и синтетических волокон, получаемых в виде нитей бесконечной длины.

В тех случаях, когда кручение нити совмещается с процессом формирования, как это имеет место при получении волокон по центрифугальному способу, или выполняется на том же агрегате (машины для непрерывного формирования и отделки волокна), дополнительное кручение волокна большей частью исключается. Необходимость в этой операции для нитей, получаемых по центрифугальному методу или на машинах непрерывного процесса, сохраняется только при получении волокон высокой крутки и в ряде случаев при получении основы.

Процесс кручения, как обязательная стадия отделки волокон, сохраняется при формировании волокна в виде нитей бесконечной длины из расплава или из раствора по сухому способу, так как при этих методах формирования, как уже указывалось, использование центрифугальных машин или машин непрерывного процесса нецелесообразно. При формировании волокна из растворов по мокрому способу дополнительный процесс кручения искусственного шелка необходим при бобинном методе формирования.

Крученая нить обычно перематывается на другую паковку, более удобную для транспортировки и последующей переработки химического волокна на текстильных фабриках.

Очень существенными операциями в процессе отделки волокна являются замасливание, аппретирование и придание волокну новых внешних свойств, определяемых на ощупь (авиваж). Значение этих операций часто недооценивается, и они выполняются недостаточно правильно и тщательно, что приводит к повышенной обрывности элементарных волокон при кручении и при последующей текстильной переработке и к ухудшению внешнего вида волокон и получаемых изделий.

Цель указанных обработок волокна — поверхностное склеивание элементарных волокон, благодаря чему уменьшается возможность их обрыва при последующей переработке, а также уменьшение трения (повышение скольжения) замасленного волокна при прохождении его через направляющие детали (глазки, крючки и т. д.) текстильных машин.

Принцип подбора реагентов для замасливания и авиважа волокон до настоящего времени не вполне выяснен. Большей частью эти реагенты пока подбирают на основании эмпирических данных *.

В ряде случаев в общий цикл отделочных операций вводят дополнительные обработки с целью получения волокон, обладающих особыми свойствами (водоотталкивающие свойства, повышенная гидрофобность или гидрофильность, термостойкость, пониженная сминаемость и др.).

Сортировка полученного волокна после проведения отделочных операций является завершающей стадией технологического процесса получения искусственных и синтетических волокон. Цель сортировки — разделение полученных волокон по их механическим свойствам, а также по внешним признакам (наличие оборванных волокон, узлов, пятен на волокне и т. д.), имеющим существенное значение для последующей переработки волокна в текстильной промышленности. Разделение волокон на несколько сортов, различающихся по указанным показателям, имеет большое значение и для характеристики культуры работы предприятий и тщательности соблюдения параметров технологического процесса.

В производстве кордной нити сохраняются все операции отделки, применяемые в производстве шелка, кроме отбели. Характерной особенностью производства кордной нити является необходимость проведения дополнительных кручений (правая и левая крутка) нескольких соединенных вместе нитей.

Для штапельного волокна число отделочных операций меньше, чем для нитей бесконечной длины. Полностью исключаются операции, связанные с кручением и перемоткой волокон. Вводится специальная операция резки жгута до или после отделки волокна. В ряде случаев применяются дополнительные обработки, обеспечивающие получение извитого резаного волокна.

Ниже кратко излагаются условия проведения операций отделки волокон.

* Подробнее по этому вопросу см. В. А. Груздев, А. Б. Пакшвер, Отделка вискозного волокна, Гизлегпром, 1956, стр. 73—84.

2. МЕТОДЫ ОТДЕЛКИ ВОЛОКНА В РАЗЛИЧНЫХ ПАКОВКАХ

Для удаления примесей с волокна применяются различные жидкости. Характер этих реагентов изменяется в зависимости от вида волокна, подвергаемого обработке, и от состава примесей или загрязнений, находящихся на волокне. Основным фактором, определяющим технологические условия и аппаратуру для этого процесса, является форма паковки волокна, подвергаемого обработке. Можно просасывать жидкость через плотный слой его на бобине или в куличе (т. е. сохраняя без изменения форму паковки, получаемой на прядильной машине) или обрабатывать нить в виде рыхлого мотка, а на машине для непрерывного формования и отделки — в виде одиночной нити.

Следовательно, для удаления примесей обработкой волокна в толстом слое различными жидкостями могут применяться методы отделки шелка в мотках, на бобинах или в куличах. Несмотря на то, что при отделке шелка в мотках процесс протекает быстрее и аппаратное оформление его проще, такая обработка волокна менее целесообразна, чем отделка шелка на бобинах или в куличах (так называемый метод сокращенной отделки).

Для получения шелка в мотках необходимо размотать его с бобины или из кулича. Для этого на заводах искусственного волокна имелись специальные мотальные цехи (на некоторых заводах эти цехи существуют и в настоящее время). На текстильных фабриках необходима повторная перемотка шелка из мотков на бобины или на шпули, так как непосредственная переработка волокна в изделия из мотков нецелесообразна и в большинстве случаев невозможна.

Основными преимуществами отделки шелка на бобинах или в куличах по сравнению с отделкой в мотках являются:

- 1) устранение трудоемких операций на заводах искусственного волокна (перемотка шелка в мотки) и на текстильных фабриках (перемотка шелка из мотков на шпули); при применении метода сокращенной отделки на заводах искусственного шелка вообще нет мотальных цехов;

- 2) сокращение площади производственных цехов;

- 3) снижение капитальных затрат на оборудование;

- 4) повышение сортности волокна, так как при сокращенной отделке работники меньше прикасаются к волокну руками и благодаря этому уменьшается обрывность элементарных волоконцев;

- 5) снижение себестоимости волокна.

Наряду с указанными преимуществами метод отделки нити на бобинах и в куличах имеет недостатки, основными из которых являются:

- 1) время сушки нити на бобине и особенно в куличах в 3—4 раза превышает время сушки шелка в мотках;

- 2) при отделке и сушке нити на жестком каркасе, т. е. на бобинах, в процессе сушки происходит неравномерная усадка волокна, что приводит к получению волокон с различным удлинением.

В настоящее время метод отделки искусственного волокна в мотках потерял значение и почти нигде в больших масштабах не применяется. Отделку в мотках проводят на заводах вискозного и медно-аммиачного волокна для небольшого количества (5—10 % от общего количества) шелка, подвергаемого специальным обработкам, или для неправильно намотанного или бракованного волокна, переработка которого по сокращенному методу нецелесообразна или вообще невозможна.

Основной метод обработки волокна — это отделка на бобинах или в куличах, т. е. метод сокращенной отделки.

Непременным условием для проведения сокращенной отделки волокна является обеспечение принудительного прососа жидкости через толстый слой волокна на бобине или в куличе. Принудительный просос жидкости может быть осуществлен созданием разности давления жидкости в аппарате и внутри каркаса (бобина или так называемая манжета при отделке шелка в куличах), на котором находится шелк.

Это требование осуществляется в двух вариантах:

- 1) созданием повышенного давления жидкости внутри бобины или кулича — отделка под давлением;
- 2) созданием вакуума внутри каркаса с волокном — отделка под вакуумом.

Оба метода сокращенной отделки волокна — под вакуумом и под давлением — получили промышленное применение (см. гл. XIII).

3. СУШКА ВОЛОКНА

По окончании обработки различными жидкостями волокно сушится.

Влажность волокна после отделки перед сушкой и условия сушки (температура и продолжительность) зависят от химической природы полимера и от наличия отжима волокна перед сушкой. Наиболее высоко содержание влаги в гидратцеллюлозных и белковых волокнах (до 250—270 % от веса волокна).

В зависимости от аппаратного оформления процесса отделки сушка шелка производится в мотках, в куличах или на бобинах.

Сушка шелка в мотках осуществляется обычно в цепных противоточных сушилках канального типа. Шелк сушится в мотках сравнительно быстро, так как при этом обеспечивается хорошее соприкосновение токов теплого воздуха с волокном и более равномерное испарение влаги. Благодаря отсутствию жесткого каркаса усадка шелка, которая имеет место при подсушивании волокон большинства видов, происходит сравнительно равномерно по всем слоям волокна.

При сушке шелка в толстом слое — на бобинах или в куличах — процесс протекает медленнее и менее равномерно, особенно при сушке гидратцеллюлозных волокон. Испарение влаги из внутренних слоев волокна происходит путем постепенной диффузии паров

воды через все слои волокна, находящегося на бобине или в куличе, вследствие чего поверхностные, уже просушенные слои шелка повторно увлажняются.

Если продолжительность сушки гидратцеллюлозного шелка в мотках составляет 3—4 часа, то при той же температуре время сушки шелка на бобинах (толщина слоя шелка 12—17 мм) увеличивается до 15—24 час., а в куличах (толщина слоя 20—25 мм) — до 60 час. Продолжительность сушки гидрофобных волокон значительно меньше.

В табл. 14 приведены данные об условиях сушки различных искусственных и синтетических волокон.

Таблица 14

Сушка искусственных и синтетических волокон

Волокно	Форма паковки	Испаряемая жидкость	Температура сушки в °	Время сушки в час.
Вязкозный шелк	Мотки	Вода	70—80	3—4
То же	Куличи	"	70—75	60
Бобины	"	"	60—70	15—24
Куличи	"	"	70—80	36
Медно-аммиачный шелк	Бобины	Метиловый спирт	80	1,5—2
Триацетатный шелк (по мокрому способу)	"	Вода	80—85	8—12
Капрон	"	Водный раствор ацетона	50	24
Хлорин	"			

При сушке током теплого воздуха равномерное подсушивание волокна до установленной влажности, как правило, не представляется возможным. Содержание влаги в волокне наружных слоев паковки всегда значительно ниже, чем во внутренних слоях. Для получения гидратцеллюлозного волокна с кондиционной влажностью обычно сушат его до среднего содержания влаги в 5% и затем доводят влажность волокна до нормы в охлаждающих зонах сушилки или же путем длительного выдерживания (12—24 часа) в специальных помещениях для кондиционирования. Подобный метод сушки вызывает необходимость увеличения размеров сушилок и повышения общей продолжительности производственного цикла.

Сокращение времени сушки волокна на бобинах или в куличах может быть достигнуто различными путями, из которых наибольший интерес представляют:

1) принудительный просос теплого воздуха через толстый слой волокна на бобине или в куличе;

2) использование при сушке токов высокой частоты.

Метод принудительного прососа теплого воздуха через толстый слой волокна пока не получил достаточно удовлетворительного

аппаратурного оформления и поэтому еще не является производственным методом.

Существенный интерес представляет метод сушки волокна токами высокой частоты. Этот метод, получающий широкое распространение в различных отраслях промышленности, основан на использовании тепла, выделяющегося в результате возбуждения интенсивного движения молекул в обрабатываемом материале при действии на него переменных токов высокой частоты [1]. Выделение тепла, приводящее к нагреванию материала, может быть использовано для испарения влаги, в частности для сушки природных и искусственных волокон.

Этот метод сушки волокон имеет следующие преимущества:

1) значительное сокращение времени сушки; так, например, при сушке вискозного шелка в куличах токами высокой частоты продолжительность процесса сокращается с 48—72 час. до 30—60 мин.;

2) экономия производственных площадей;

3) равномерный прогрев волокна по всем слоям паковки и, соответственно, повышение качества волокна.

В отличие от обычной сушки током теплого воздуха, при которой испарение влаги начинается на поверхности кулича или во внешних слоях намотки на бобине, прогрев волокна и испарение влаги при сушке токами высокой частоты происходят равномерно по всем слоям. Это имеет существенное значение при сушке волокна в больших паковках, в частности при сушке шелка и кордной нити в куличах. Практическое использование сушки токами высокой частоты в комбинации с тепловой сушкой может представлять интерес в первую очередь для этих типов паковок волокна.

Частота тока, применяемого для сушки, составляет 0,5—10 млн. периодов в секунду. Температура волокна при этой обработке повышается до 100°.

Несмотря на указанные преимущества, этот метод сушки искусственных и синтетических волокон не получил широкого практического применения вследствие большого расхода электроэнергии, составляющего 1,8—2 квт-ч на 1 кг испаряемой влаги. Стоимость удаления влаги из волокна действием токов высокой частоты выше, чем при сушке паром. Метод сушки токами высокой частоты может явиться экономически выгодным только при использовании очень дешевой электроэнергии.

Более реальным и перспективным является разработанный И. П. Сахаровым метод комбинированной сушки вискозной нити теплым воздухом и токами высокой частоты (см. стр. 453).

При сушке штапельного волокна аппаратурное оформление процесса зависит от того, поступает ли на сушку волокно в резаном виде или в виде жгута.

Сушка штапельного волокна в резаном виде проводится на ленточной сушилке, применяемой для сушки природных коротких волокон (хлопок, хлопковый пух, шерсть и т. д.). Высушиваемое волокно помещается на бесконечном ленточном транспортере, про-

ходящем через все зоны сушилки. Лента для транспортировки сделана из мягкой металлической сетки, прикрепленной по бокам к сцерам. Над материалом, рыхло насыпанным на эту ленту, имеется верхняя сетка, которая движется с той же скоростью, что и нижняя сетка. Верхняя сетка препятствует уносу волокон током теплого воздуха.

Сушка штапельного волокна в резаном виде и в жгуте производится током теплого воздуха. Перед поступлением в сушилку волокно отжимается от избыточной влаги.

4. КРУЧЕНИЕ НИТЕЙ

Цели процесса кручения нитей следующие:

1. Повышение прочности нити на разрыв. При скручивании нити до некоторой предельной величины прочность на разрыв несколько повышается (на 20—30%) благодаря более равномерному распределению разрывающего усилия между отдельными элементарными волокнами; выше предельной величины крутки разрывная прочность скрученных нитей начинает непрерывно понижаться.

2. Придание готовым изделиям требующихся свойств. Имеется много видов изделий широкого потребления, особенно тканей, для получения особых свойств которых (плотность на ощупь, некоторая жесткость) необходимо применение волокон высокой крутки. К таким изделиям относятся все креповые ткани, основовязальные полотна и т. д.

3. Создание связности отдельных элементарных волокон (одна из основных целей процесса кручения). Это необходимо для улучшения переработки нитей, содержащих большое число элементарных волокон, и повышения их устойчивости к действию многократных деформаций. При переработке некрученой нити имеют место повышенная обрывность и распрядистость нити (отставание элементарных волокон от нити).

Связность элементарных нитей может быть создана и другими путями. В частности, делались попытки подклеивать нити, однако употреблявшиеся для этой цели материалы (шлихта) образовывали на волокне хрупкую и ломкую пленку, что ухудшало внешний вид и условия переработки слабо скрученной нити. Кроме того, пленка (в большинстве случаев из растворимого крахмала или из другого водорастворимого продукта) удалялась при обработке ткани водными растворами или при стирке, вследствие чего связность элементарных волокон нарушалась и после непродолжительной эксплуатации изделия происходил обрыв их. Поэтому метод склеивания элементарных нитей с целью полной или частичной замены крутки не получил промышленного применения.

В настоящее время, в связи с появлением большого количества синтетических полимеров, обладающих разнообразными свойствами, и возможностью синтеза высокомолекулярных соединений с определенными, заранее заданными свойствами, решение этой задачи

значительно облегчается. Возможно получение полимеров, обладающих хорошей адгезией к искусственным и синтетическим волокнам, образующих эластичную, прочную пленку и нерастворимых в воде или в водных растворах щелочей (мыло). Нанесение такой пленки на поверхность волокна не должно повышать жесткость и ухудшать механические свойства волокна. При этом можно будет понизить крутку нитей для большого ассортимента вырабатываемых изделий и тем самым сократить размеры крутильных цехов, являющихся наиболее трудоемкими на заводах химического волокна. Однако эта задача еще не решена, и получение химических нитей с высокой степенью связности элементарных волоконцев достигается только кручением волокна.

Величина крутки, придаваемой нити, характеризуемая числом витков на 1 м, изменяется в широких пределах в зависимости от ассортимента получаемых изделий. Кроме того, она изменяется в зависимости от номера нити. Чем выше элементарный номер нити, тем ниже может быть крутка. Этому часто не учитывают при установлении оптимальной крутки нити.

В большинстве случаев получают нити с невысокой круткой, не превышающей 240 витков на 1 м, обеспечивающей, однако, нормальную переработку нити. Обычно выпускают шелк с так называемой цологой круткой — 120—150 витков на 1 м (при переработке волокна в трикотажном производстве или в ткацком в виде утка) или 200—250 витков (при переработке шелка в ткачестве в виде основы).

Повышенная крутка необходима при изготовлении тканей специального ассортимента. В этих случаях нити дают крутку в 600—2500 витков на 1 м. Так, например, при изготовлении маркизетов и других подобных тканей применяется шелк с круткой 600—1000 витков на 1 м. Еще более высокая крутка применяется при изготовлении креповых тканей — крепдешина, креп-шифона и т. п. В этих случаях крутка нити, необходимая для создания определенной структуры ткани и сообщения ей некоторых специальных свойств (плотность на ощупь, некоторая жесткость), повышается до 1500—2500 витков на 1 м. В последнее время начинают применять шелк с высокой круткой для изготовления тонких трикотажных изделий. Так, например, при получении чулочных изделий из синтетического волокна капрон крутку нити в ряде случаев повышают до 800—1000 витков на 1 м. Повышенная крутка применяется и при получении кордной нити для создания структуры нити, более устойчивой к многократным деформациям. В результате ряда последовательно проводимых кручений крутка кордной нити составляет до 500 витков на 1 м.

Кручение кордной нити производится обычно в две стадии: первое кручение — 500—600 витков на 1 м и второе кручение двух или нескольких нитей (в обратную сторону) — 320—470 витков на 1 м [2].

Вопрос об оптимальной крутке нитей, используемых для получения изделий различного ассортимента, в частности при изготовлении кордной пряжи, требует дополнительного изучения.

Для каждого вида искусственных и синтетических волокон существует предельная, так называемая критическая крутка, выше которой начинается ухудшение механических свойств нити. Эта величина существенно изменяется в зависимости от химической природы полимера, эластических свойств и структуры нити, а также от элементарного и общего номера. Чем выше общий и элементарный номер волокна, тем больше величина критической крутки. Так, например, по данным Н. А. Гозенпуда [3], при повышении общего номера вискозного шелка с 45 до 90 и сохранении номера элементарной нити без изменения величина критической крутки повышается с 600 до 1100 витков на 1 м.

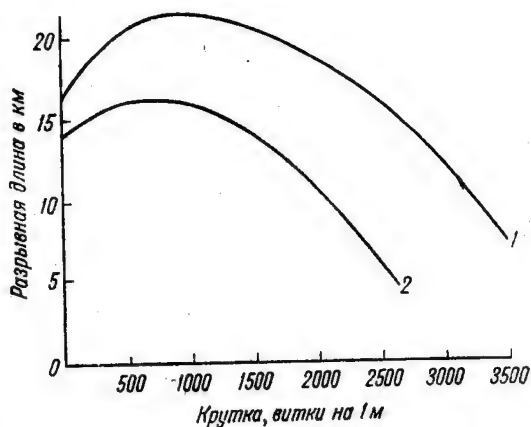


Рис. 19. Влияние крутки на разрывную прочность вискозного волокна:

1 — вискозный шелк № 60, содержащий 100 элементарных волокон; 2 — то же, содержащий 60 элементарных волокон

На рис. 19 приведены данные Н. А. Гозенпуда о влиянии величины крутки на разрывную прочность вискозной нити. Чем выше номер элементарного волокна одной и той же структуры, тем меньше снижение прочности

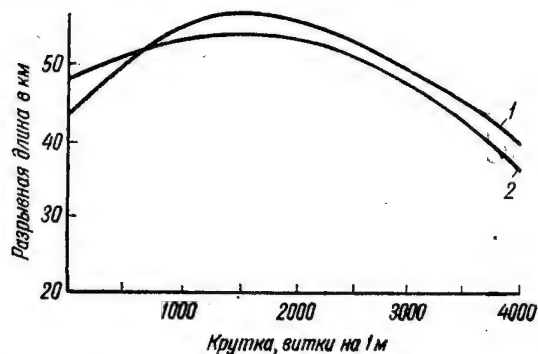


Рис. 20. Влияние крутки на разрывную прочность капронового волокна:

1 — капроновое волокно № 200, содержащее 12 элементарных волокон; 2 — капроновое волокно № 150, содержащее 12 элементарных волокон

нити в результате кручения. Чем выше эластические свойства волокна, тем больше крутка, которую можно придать волокну без заметного понижения прочности. Поэтому для полиамидных волокон, обладающих высокой эластичностью, зависимость изменения разрывной прочности волокна от величины крутки выражена значительно менее отчетливо, чем для вискозной нити.

Так, например, повышение крутки капронового волокна до 2000—2500 не вызывает заметного понижения прочности нити (рис. 20). При превышении

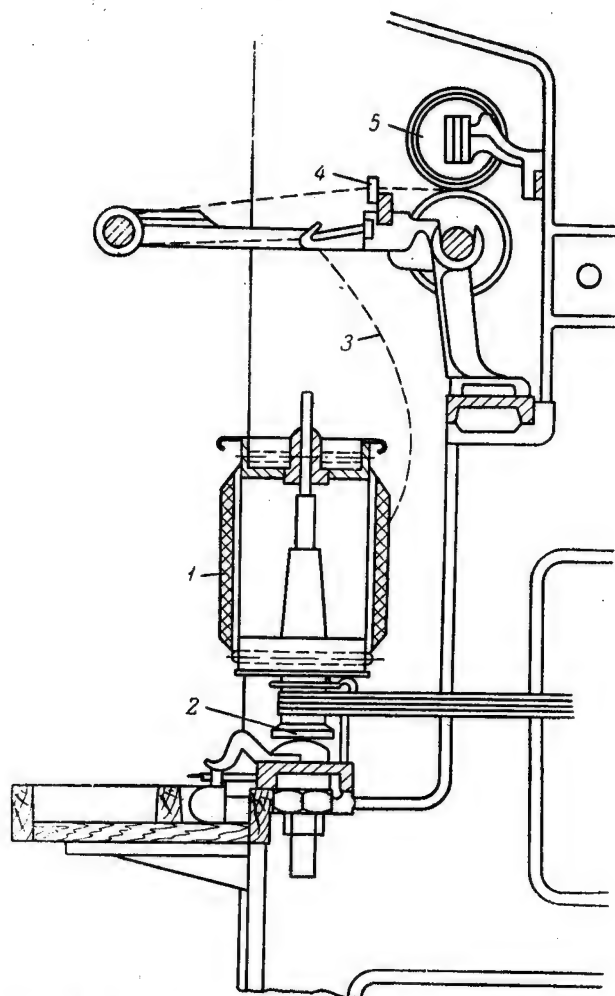


Рис. 21. Схема кручения шелка на этажной крутильной машине:

1 — бобина; 2 — веретено; 3 — баллон; 4 — нитеводитель; 5 — патрон для приема крученой нити

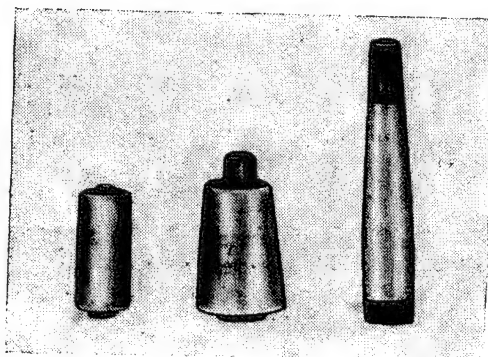


Рис. 22. Различные виды намотки шелка на шпули при кручении на крутильных машинах

критической крутки происходит параллельно с понижением прочности также снижение удлинения нити.

Показателем, характеризующим в известной степени эластические свойства волокна, является так называемая разрывная крутка, т. е. число витков на 1 м, при котором происходит разрушение волокна. Чем выше эластичность волокна, тем больше разрывная крутка. Существенное влияние на величину разрывной крутки, по данным Я. А. Фрейдлина, оказывает также степень ориентации макромолекул в нити. Чем выше степень ориентации, тем ниже, при прочих равных условиях, разрывная крутка.

На заводах химического волокна шелк высокой крутки (фасонная крутка), как правило, не вырабатывается. Когда требуется получить нить высокой крутки, проводят дополнительное кручение волокна на специализированных крутильных фабриках. В отдельных случаях, например при получении кордной нити, вся необходимая крутка (так называемая первая и вторая крутка) придается нити на заводах химического волокна.

Кручение искусственного и синтетического волокна, получаемого по бобинному способу, производится на кольцекрутильных или на этажных крутильных машинах. Схемы процесса кручения на этих машинах различны.

На этажных крутильных машинах (рис. 21) кручение нити происходит в результате вращения бобины с некрученым шелком вокруг своей оси. При вращении бобины 1, жестко укрепленной на быстро вращающемся веретене, нить сматывается с бобины, образуя баллон 3 и получая в нем крутку. Кручение шелка происходит вследствие того, что один конец нити быстро вращается вокруг себя на бобине, а другой не может раскручиваться, так как закинут на цилиндрический или конический патрон 6, на который ведется намотка. На этажных крутильных машинах нить укладывается на патрон крестовой намоткой в форме цилиндра, бочки или конуса (если применяют конические приемные шпули). На рис. 22 показаны различные типы паковок крученой нити на шпуле при кручении нити на крутильных машинах.

При кручении нити на кольцекрутильной машине (рис. 23) бобина 1 с некрученым шелком укрепляется неподвижно в горизонтальном или наклонном положении в специальной рамке. Некрученая нить стягивается с бобины, проходит через пруток 2, стягивается к глазку 3, проходит через питающий аппарат 8,

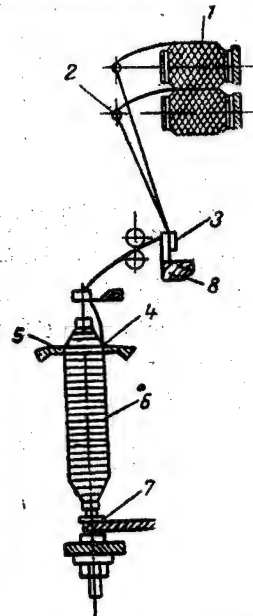


Рис. 23. Схема кручения шелка на кольцекрутильных машинах:

1 — бобина; 2 — натяжной пруток; 3 — направляющий глазок; 4 — бегунок; 5 — кольцо; 6 — шпуля; 7 — веретено; 8 — питающий аппарат

обеспечивающий подачу нити к крутильному веретену с постоянной скоростью питания.

Затем нить проходит через нитепроводник, установленный точно над осью веретена, заправляется в бегунок 4, насаженный на кольцо 5, и наматывается на шпулю 6, плотно сидящую на быстро вращающемся веретене 7. Вращаясь, веретено со шпулей тянет за собой нить. При этом движении нити на участке от нитепроводника до бегунка образуется баллон, на котором и происходит кручение нити [3]. Намотка шелка при кручении производится на патрончик или на цилиндрическую шпулю (см. рис. 22) *. Общий вид кольце-крутильной машины приведен на рис. 24.

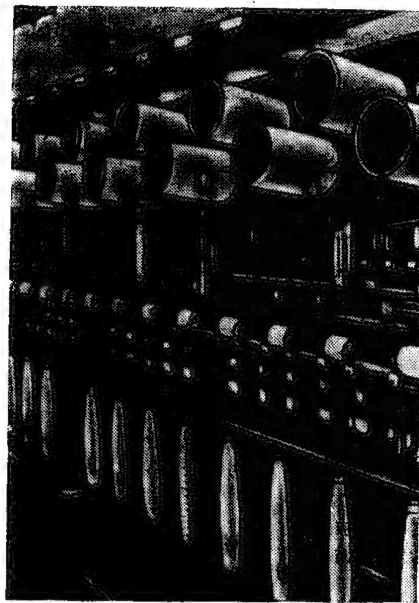


Рис. 24. Общий вид кольце-крутильной машины

го типа (рис. 25), особенно при кручении корда, дает возможность интенсифицировать этот процесс и уменьшить число крутильных машин.

Следовательно, основное отличие в работе этажной крутильной и кольце-крутильной машин заключается в том, что на машине первого типа вращается бобина с некрученым шелком, а на машине второго типа вращается патрон с наматываемым на него крученым шелком, бобина

В последнее время начинают получать промышленное применение крутильные машины с веретенами двойного кручения, на которых нить подвергается двукратному кручению, т. е. на ней образуются два витка за один оборот веретена. Применение машин этого



Рис. 25. Машина двойной крутки

* Подробно о конструкциях крутильных машин см. С. А. Тапков, А. Б. Чачхуани, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955, стр. 410—442.

же с шелком неподвижна. При кручении на кольцекрытильной машине величина и вес бобины с шелком не ограничивают числа оборотов и не влияют на производительность машины.

Вопрос о целесообразности применения для кручения шелка этажных крутильных или кольцекрытильных машин не может быть в настоящее время решен единообразно для всех видов искусственных и синтетических волокон.

Как правило, при кручении волокон с малых бобин ($d=70$ — 90 мм) целесообразно применять этажные крутильные машины, так как малые бобины устанавливаются на крутильной машине в 2—3 яруса, что приводит к соответствующему уменьшению габарита машины. Преимуществами этажных крутильных машин являются постоянство натяжения скручиваемой нити, возможность получения паковок разнообразной формы, большая простота обслуживания, а также меньшая занимаемая площадь. Однако ввиду того, что намотка шелка на современных прядильных машинах производится преимущественно на большие бобины и вообще в виде больших паковок, применение этажных крутильных машин будет, по-видимому, в дальнейшем уменьшаться.

При кручении шелка с больших бобин ($d=125$ мм и более) целесообразнее применять кольцекрытильные машины. Эти машины должны быть применены и при кручении шелка с мягких паковок. Следовательно, преимуществом кольцекрытильных машин является возможность кручения с паковок любой формы, размера и веса.

Существенный недостаток кольцекрытильных машин — сравнительно небольшое количество шелка, наматываемого на шпулю. Если при кручении на этажных машинах количество шелка, наматываемого на катушки, доходит до 1000 г, что дает возможность эффективно использовать эту форму паковки для транспортировки шелка на текстильных предприятиях, то на патрончик наматывается всего лишь до 240 г шелка. В большинстве случаев крученное волокно перематывают с патрончиков на шпули, величина паковок на которых значительно больше.

При кручении капроновой нити и в большинстве случаев вискозного шелка с больших бобин целесообразно применение кольцекрытильных машин. При кручении ацетатного шелка (диаметр бобин 90 мм) достаточно обосновано применение этажных крутильных машин.

При дополнительном кручении кордной нити, получаемой на центрифугальной машине, или докручивании центрифугального шелка применение этажных крутильных машин вообще исключается. Кручение в этих случаях может проводиться только на кольцекрытильных машинах.

В последнее время советскими исследователями (А. И. Макаров, И. А. Петров, В. В. Шеллер) разработан новый метод кручения волокон в центрифуге с числом оборотов до 20 тыс. в 1 мин. Применение центрифуги с таким числом оборотов дает возможность при сравнительно небольшом расходе электроэнергии значительно интенсифицировать процесс кручения. Использование этой машины

для кручения химических волокон с высоким номером нити может представлять значительный интерес.

Условия проведения процесса кручения, в частности число обрывов и коэффициент полезного действия крутильных машин, зависят от ряда факторов, основными из которых являются:

- 1) натяжение нити при прохождении ее на крутильной машине;
- 2) характер замасливателя, применяемого при кручении;
- 3) влажность нити, определяемая в значительной степени влажностью воздуха в крутильном цехе.

Как правило, натяжение нити на крутильной машине не должно превышать 1% от разрывного усилия. При большем натяжении увеличивается возможность перетяжки и обрыва элементарных волокон. Так как прочность различных химических волокон неодинакова, натяжение нити на крутильной машине при кручении различных волокон должно соответственно меняться.

По окончании кручения скрученное волокно выдерживается в течение определенного времени в атмосфере повышенной влажности при повышенной температуре. Этот процесс носит название фиксации крутки. Цель его — выравнивание напряжений в различных слоях крученого волокна и устранение тем самым возможности его раскручивания, образования петель, сукрутин при последующих процессах переработки. Механизм этого процесса недостаточно исследован. По-видимому, в процессе фиксации крутки происходит релаксация макромолекул в волокне.

Фиксация крутки может быть осуществлена в различных условиях.

Наиболее распространенные методы фиксации крутки:

- 1) увлажнение крученого волокна при нормальных температурах в атмосфере с повышенной влажностью (98—99%);
- 2) запаривание, т. е. действие на крученное волокно пара при нормальном или повышенном давлении;
- 3) нагревание волокна действием токов высокой частоты.

Для гидрофобных синтетических волокон фиксацию крутки наиболее целесообразно осуществлять при повышенной температуре (выше 100°) или действием токов высокой частоты.

5. ПЕРЕМОТКА ВОЛОКНА

Как уже указывалось, при кручении на этажных крутильных или на кольцекрутильных машинах волокно принимается на цилиндрические шпули или на патрончики. Количество шелка в этих паковках сравнительно невелико и не превышает 160—220 г при весе пустой шпули 60—100 г. Транспортировка шелка в таких паковках нецелесообразна, а переработка шелка непосредственно с куличей на текстильных фабриках в большинстве случаев нерациональна. Более целесообразной формой паковки шелка являются шпули с крестовой намоткой, так называемые конические шпули. Вес шелка на конической шпуле достигает 1000—1200 г. Перерабатывать шелк с конической шпули можно в ткацком производстве

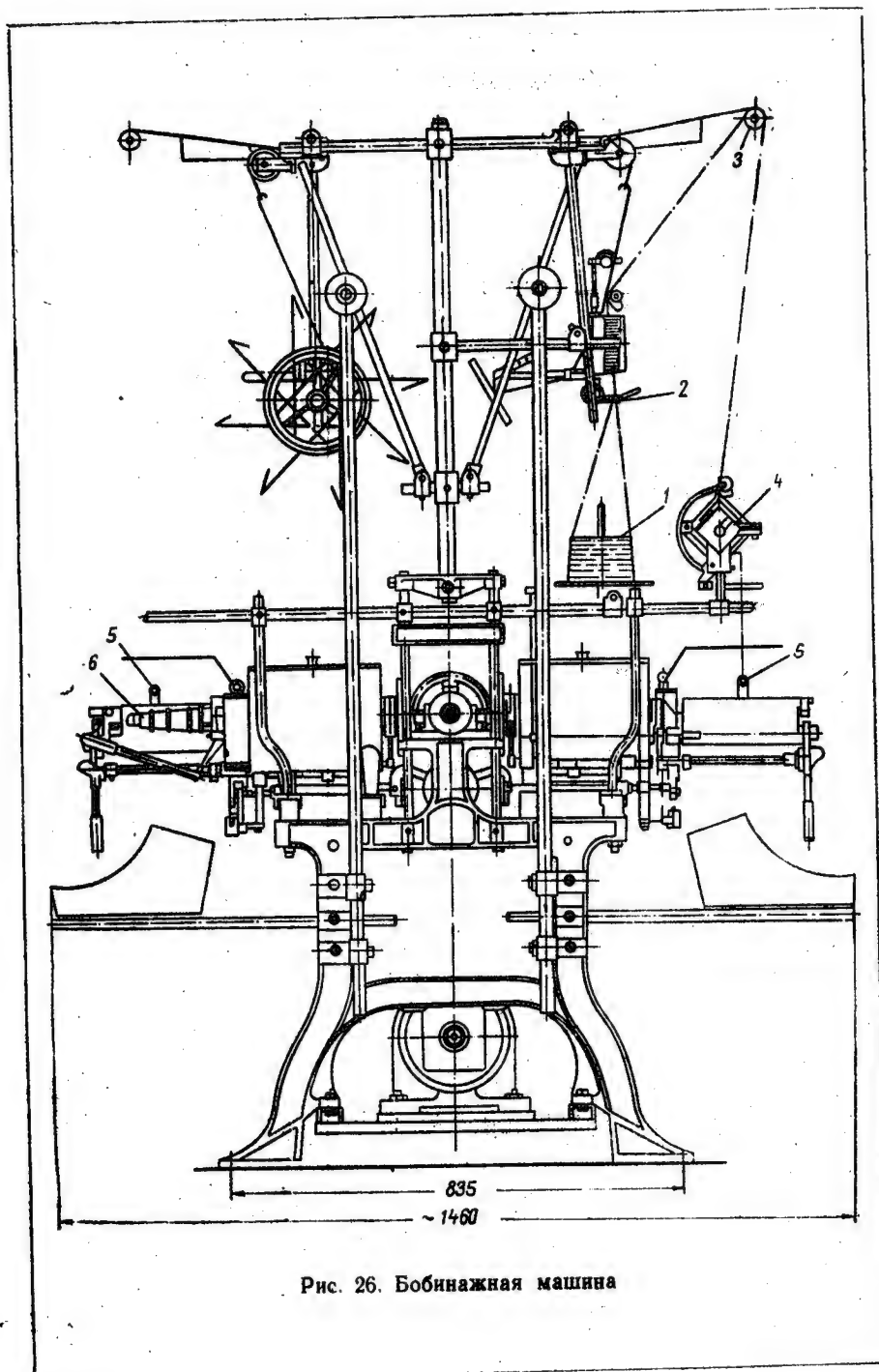


Рис. 26. Бобинажная машина

при сновке, а также при перемотке утка, а в трикотажной промышленности — на вязальных и чулочных машинах различных систем.

Для выпуска шелка на конических шпулях после окончания кручения и отделки волокна шелк перематывают на бобинажных

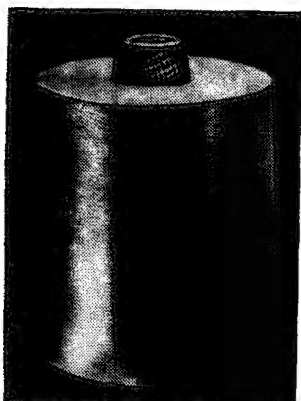


Рис. 27. Шелк на конической шпуле

машинах (рис. 26). При перемотке на бобинажных машинах нить сходит со шпули или кулича 1 через глазок 2, установленный над центром кулича. Пройдя через компенсатор натяжения 3, нить направляется по касательной к фарфоровому валику, вращающемуся в ванне 4 с замасливателем. Следовательно, в процессе перемотки на бобинажной машине одновременно производится замасливание или авиваж волокна. Пройдя через неподвижный фарфоровый ролик, нить входит в натяжные створки, по выходе из которых проходит над рычагом самоостанова и поступает через глазок нитеводителя 5 на коническую шпулю 6. Скорость перемотки шелка на бобинажных машинах 200—300 м в минуту.

На рис. 27 показана паковка шелка на конической шпуле. В таком виде обмотанный в тонкую бумагу шелк транспортируется на текстильные фабрики.

6. СОРТИРОВКА

Завершающей операцией, выполняемой на заводах химических волокон, является сортировка. Эта операция имеет существенное значение для определения качества получаемого волокна. Однако сортировка волокна в том виде, как она осуществляется на заводах, не дает полного представления о качестве получаемого волокна: волокно оценивается только по внешним признакам. Механические свойства волокна, имеющие большое, а в ряде случаев решающее значение при определении потребительской и эксплуатационной ценности волокон и получаемых из них изделий, недостаточно учитываются при отнесении волокна к тому или иному сорту.

Однако существующая в настоящее время сортировка волокон по внешним признакам имеет большое значение для определения условий их переработки в текстильной промышленности и для оценки общей культуры работы заводов химических волокон. Основными показателями, по которым проводится сортировка волокна, являются: число оборванных элементарных нитей, количество узлов и пятен, мягкость волокна. Чем больше число оборванных волоконцев и нитей, тем больше обрывность нитей при перемотке и тем ниже производительность перемоточных и трикотажных машин.

Условия сортировки волокна существенно различаются в зависимости от того, в каком виде — в мотках, на бобинах или в куличах — выпускается нить с завода.

В тех случаях, когда конечным видом паковки химического волокна, выпускаемого с завода, являются мотки шелка, сортировку шелка можно проводить достаточно тщательно. При сортировке шелка в мотках работница тщательно просматривает каждый моток, встряхивая его и определяя наличие различных видов брака во всех слоях волокна. В зависимости от результатов просмотра моток шелка относится к тому или иному сорту. Сортировка шелка в мотках — очень трудоемкая операция. Так, например, квалифицированная сортировщица может отсортировать за 8 час. работы 1000 мотков шелка весом 100 г каждый. Следовательно, на заводе, вырабатывающем 15 000 кг шелка в сутки, при сортировке шелка в мотках требуется 150 сортировщиц.

Если отделка шелка производится на бобинах или в куличах, а также при непрерывном способе формования и отделки волокна, сортировка шелка по внешним признакам значительно затрудняется. Обнаружение оборванных волокон, пятен, распрядистости в слое шелка, находящегося внутри кулича или во внутренних слоях шелка, намотанного на бобины, патрончики или конические шпули, не представляется возможным. В этих случаях ограничиваются внешним осмотром волокна, проверкой наличия пятен или других дефектов во внешних слоях его, а также характеристикой плотности намотки и правильности ее формы. Число оборванных нитей на бобине или шпуле характеризуется количеством узлов, которые вывязываются при перемотке шелка на внешних торцах бобины или шпули. Количество оборванных элементарных волокон в этом случае может быть установлено только приблизительно, по наличию ворса на торцах. Обнаружить скрытые пороки при сортировке волокна на шпулях или в куличах сложнее, чем при сортировке шелка в мотках. Это один из недостатков метода сокращенной отделки волокна.

При сортировке шелка на шпулях или в куличах производительность труда сортировщиц значительно выше, чем при сортировке в мотках. За 8 час. работы одна сортировщица может отсортировать 1200—1400 шпуль шелка, т. е. 700—800 кг волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мазнин, А. В. Нетушил, Е. П. Паринц, Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников, Госэнергоиздат, 1930; И. П. Сахаров, «Текстильная промышленность», № 7—8 (1946).
2. Г. В. Соколов, Производство автокорда, Гизлегпром, 1951.
3. Н. А. Гозенпуд, Динамометрия искусственного шелка, Гизлегпром, 1938, стр. 84.

Глава VI

КАЧЕСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

1. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ КАЧЕСТВО ВОЛОКНА

Под понятием качества волокон подразумевается комплекс показателей, определяющих потребительскую и эксплуатационную ценность получаемых изделий. При изготовлении изделий широкого потребления большое значение для характеристики качества применяемого волокна имеют также и эстетические требования, определяющие оценку получаемых изделий по внешнему виду и по ряду других признаков (блеск волокна, мягкость, несминаемость, образование ворса при носке и т. д.).

Качество получаемого волокна является одним из основных показателей работы заводов химических волокон и определяет ценность выпускаемой этими заводами продукции.

Повышение качества выпускаемого волокна и производимых из него изделий имеет большое значение в деле обеспечения трудящихся нашей страны высококачественными изделиями широкого потребления. Не менее серьезна и актуальна задача дальнейшего повышения качества химических волокон, используемых для ответственных технических целей (кордная нить, электроизоляционные материалы, фильтровальные ткани, рыболовные сети и т. д.).

Необходимо учитывать, что качество волокон определяется совокупностью ряда показателей. Если улучшение отдельного, хотя и важного, показателя качества сопровождается ухудшением других показателей, также определяющих потребительскую и эксплуатационную ценность получаемых изделий, то осуществление такого мероприятия нецелесообразно. Так, например, если при значительном повышении прочности волокна происходит резкое понижение эластических свойств и сопротивления волокна действию многократных деформаций, то такой результат нельзя рассматривать как повышение его качества.

Качество химических волокон характеризуется рядом показателей. Многие из них имеют большое значение для всех областей использования этих волокон, другие — преимущественно при применении волокон для изготовления изделий широкого потребления

и не играют существенной роли при использовании этих волокон для технических целей. Некоторые показатели, наоборот, в значительной степени определяют возможности использования волокон для технических целей в различных отраслях народного хозяйства, но не имеют большого значения при применении волокон для изготовления изделий широкого потребления.

Основными показателями, характеризующими качество волокна для всех областей применения, являются:

- а) разрывная прочность волокна в сухом состоянии,
- б) разрывная прочность волокна в мокром состоянии,
- в) удлинение волокна в сухом и мокром состоянии,
- г) эластичность волокна (высокоэластическое удлинение),
- д) начальный модуль волокна,
- е) гигроскопичность волокна,
- ж) устойчивость к многократным деформациям и усталостная прочность волокна (этот показатель особенно важен при производстве кордной нити),
- з) устойчивость к истиранию,
- и) устойчивость к действию высоких и низких температур,
- к) устойчивость к действию света и атмосферы,
- л) устойчивость волокна к действию микроорганизмов,
- м) удельный вес волокна.

Важнейшее значение для характеристики качества волокон имеет их равномерность по основным показателям, в частности по прочности и удлинению, определяющая в основном условия переработки нити в текстильной промышленности (так называемую проходимость нити).

При использовании волокон для изготовления изделий широкого потребления для характеристики качества волокна большое значение имеют дополнительно следующие показатели:

- а) тонина волокна (номер элементарного волокна),
- б) сминаемость волокна,
- в) равномерность окрашивания,
- г) устойчивость волокна и получаемых из него изделий к стиркам (величина усадки при стирке),
- д) загрязняемость и легкость очистки,
- е) изменяемость формы изделий при носке.

Существенное значение имеют также и физиологические свойства волокон и изготавливаемых из них изделий, например условия поглощения и отдачи пота от тела человека, воздухопроводность, устойчивость к действию облучений и ряд других показателей, являющихся в последнее время объектом специального изучения [1].

При характеристике свойств штапельного волокна имеют значение:

- а) равномерность волокна по длине (характер штапельной диаграммы),
- б) извитость волокна,
- в) наличие склеенных элементарных волокон.

При использовании волокон для технических целей большое значение имеют дополнительно следующие показатели:

- а) устойчивость волокна к действию химических реагентов,
- б) старение волокна (изменение свойств волокна во времени).

Кроме приведенных выше показателей, разработаны дополнительные характеристики свойств волокна, представляющие интерес при использовании волокон для различных целей.

Необходимо, однако, отметить, что все приведенные показатели, так же как и ряд дополнительных показателей, предложенных для характеристики качества волокна, не могут вполне точно определить эксплуатационные свойства волокна и получаемых из него изделий. До настоящего времени недостаточно разработаны методы исследования, которые дали бы возможность вполне определенно характеризовать потребительскую ценность изделий, получаемых из химических волокон, в частности их носкость, т. е. интенсивность разрушения изделий в результате действия различных по характеру и величине многократно повторяющихся деформаций (изгиб, истирание, растяжение, смятие и т. д.), имеющих место в процессе их эксплуатации. Для характеристики этих свойств волокон, определяющих в конечном счете потребительскую ценность изделий, все еще необходимо использовать результаты массовых опытных эксплуатационных испытаний, проведенных в определенных, стандартных условиях. Методы характеристики качества химических волокон при помощи тех или иных показателей могут считаться достаточно обоснованными, если они подтверждаются результатами, полученными при широких испытаниях изделий, изготовленных из этих волокон, в реальных условиях их эксплуатации (опытная носка).

Эти испытания, однако, очень длительные и требуют большого расхода материалов. Поэтому задача дальнейшей разработки комплекса лабораторных методов характеристики свойств волокон, совпадающих по результатам с эксплуатационными испытаниями, очень актуальна и требует быстрее разрешения.

Рассмотрим вкратце основные показатели, характеризующие качество химических волокон. Большинство этих показателей, кроме прочности на разрыв и удлинения волокон, до настоящего времени не подвергалось детальному теоретическому изучению. В этом вопросе имеется значительное отставание теоретической и экспериментальной разработки от запросов различных отраслей промышленности. Это отставание должно быть ликвидировано в ближайшие годы.

2. ПРОЧНОСТЬ НА РАЗРЫВ В СУХОМ СОСТОЯНИИ

Прочность на разрыв (так называемая разрывная прочность) является одним из основных показателей, обычно используемых для характеристики качества волокна. Для ряда областей применения химических волокон повышение разрывной прочности непосредственно связано с улучшением эксплуатационных свойств получае-

мых изделий. Это относится в первую очередь к изготавливаемым из химических волокон парашютам, канатам, стропам и в известной степени к кордной нити и ткани, в процессе эксплуатации которых волокно испытывает большие ударные нагрузки. Для изготовления указанных изделий могут применяться только волокна с большой разрывной прочностью.

Во всех других случаях, в частности в изделиях широкого потребления (ткани, трикотаж), в процессе эксплуатации действие больших разрывных нагрузок не имеет места. Для этих изделий основное значение имеет устойчивость к действию многократных деформаций, износу, трению, влиянию светопогоды и стирки. Однако и в этих случаях повышение прочности волокон до известного предела, если оно не сопровождается значительным понижением других показателей, вполне целесообразно. При повышении прочности волокна на разрыв улучшаются условия переработки, уменьшается возможность обрыва элементарных волокон при перематке и кручении и значительно уменьшается потеря прочности гидрофильных искусственных волокон в мокром состоянии. В ряде случаев повышение прочности волокна приводит к повышению эксплуатационных свойств текстильных изделий. До настоящего времени нет вполне точных и надежных данных о непосредственной связи между разрывной прочностью волокна (одного и того же химического состава) и эксплуатационными свойствами получаемых текстильных изделий.

Результаты исследований, проведенных в последние годы, показывают, что повышение разрывной прочности волокон выше определенного для каждого вида волокон предела приводит к понижению эксплуатационных свойств и носкости получаемых изделий. Дальнейшее систематическое изучение этого вопроса для различных типов химических волокон и ассортимента изготавливаемых из них изделий имеет важнейшее значение для определения оптимальной прочности химических волокон, применяемых в текстильной промышленности для различных целей, а тем самым и для установления условий формования, обеспечивающих получение волокон с требуемыми свойствами.

Относительная прочность волокна на разрыв характеризуется так называемой разрывной длиной или выражается в граммах на 1 деңье. Иногда разрывное напряжение волокна выражают в кг на 1 мм².

Такая характеристика удельной прочности волокон, принятая и для других материалов, вполне целесообразна, особенно если учесть значительную разницу в удельном весе химических волокон различных типов, изменяющемся в пределах от 0,9 до 2,2.

Разрывной длиной (L) называется произведение абсолютной прочности P (т. е. максимальной нагрузки, которую выдерживает волокно до разрыва, в граммах) на номер волокна N :

$$L = PN.$$

Разрывную длину выражают в километрах.

Между основными величинами, характеризующими разрывную прочность волокон, существует следующая зависимость:

$$1 \text{ г/денье} = 9 \text{ км разрывной длины} = 9 \times p \text{ кг/мм}^2,$$

где p — удельный вес волокна.

Разрывную прочность волокна определяют обычно на разрывных машинах, на которых растягиваемому с постоянной скоростью волокну в процессе испытания сообщается однократная, все возрастающая нагрузка, приводящая к его разрыву *.

Условия, при которых определяется разрывная прочность, значительно отличаются от условий деформации при эксплуатации текстильных изделий, когда имеет место многократное действие сравнительно небольших нагрузок, изменяющихся по величине и знаку.

Определение разрывной прочности на разрывных машинах не вполне отвечает эксплуатационным условиям также для кордной ткани, разрушение которой в большинстве случаев происходит в результате действия мгновенной ударной нагрузки.

Поэтому значения разрывной прочности различных текстильных волокон, как природных, так и химических, рассматриваемые как одна из основных характеристик качества волокна, имеют в известной мере условный характер и в ряде случаев не отражают прочности волокон в реальных условиях их эксплуатации.

В табл. 15 приведены данные о разрывной прочности разных природных, искусственных и синтетических волокон.

Из данных, приведенных в табл. 15, можно сделать следующие выводы:

1. По разрывной прочности разные волокна значительно различаются между собой.
2. Разрывная прочность высокопрочного гидратцеллюлозного волокна и большинства синтетических волокон не только не ниже, но даже выше прочности хлопкового волокна, и уступает лишь прочности волокон льна и рами.
3. Сверхпрочное гидратцеллюлозное волокно, полученное в особых условиях, превышает по прочности все типы текстильных волокон, как природных, так и искусственных и синтетических.
4. Если степень полимеризации выше некоторого минимального значения, то различие в степени полимеризации одного и того же полимера не является решающим фактором, определяющим разрывную прочность волокна в сухом состоянии. Так, например, разрывная прочность высокопрочного вискозного шелка превышает прочность хлопкового волокна, хотя степень полимеризации целлюлозы в вискозном волокне в 10—12 раз ниже, чем в хлопке.
5. Для химических волокон, получаемых из одних и тех же прядильных растворов, разрывная прочность может быть повышена

* О методах испытаний, применяемых для определения разрывной прочности волокна, см. Г. Н. Кукин и др., Учение о волокнистых материалах, Гизлегпром, 1949.

в 2—3 раза изменением условий формования или последующей обработки волокна. Следовательно, изменение структуры химических волокон является основным методом повышения прочности волокна (при условии, что степень полимеризации больше определенной величины).

Таблица 15

Разрывная прочность различных волокон

Волокно	Степень полимеризации	Прочность на разрыв в г/денье	Разрывная длина в км	Удельная прочность в кг/мм ²
Хлопок	3000—5000	3—4	27—36	41—54
Лён	5000—8000	6—8	54—72	81—108
Райн	8500—8000	6—7	54—68	81—95
Шерсть		1,2—1,5	10,8—13,5	15—18
Натуральный шелк (сырец) . .	500—700	3—3,7	27—31,5	35—42
Вискозный шелк:				
обычный	300—350	1,6—2,2	14,5—19,8	21,7—30
упрочнённый	300—350	2,2—3	19,8—27	30—41
высокопрочный	400—450	3—5	27—45	41—78
Медно-аммиачный шелк	300—400	1,6—2,2	14,5—19,8	21,7—30
Ацетатный шелк:				
обычный	300—400	1,2—1,5	10,8—13,5	15—18
упрочнённый	300—400	2—2,5	18—22,2	24—30
Гидратцеллюлозное сверхпрочное		8—9	72—81	108—121
Казеиновое		0,8—1	7,2—9	9,4—11,7
Капроновое:				
обычное	150—200	5—5,5	45—49,5	51,2—56,4
упрочнённое	150—200	6—7	54—63	61,6—71,8
Найлон	50—100	5—5,5	45—49,5	51,2—56,4
Хлорин	800—1000	2—2,8	18—25,2	28,8—40
Волокно из сополимера винилхлорида и винилацетата . .	500—800	2—3	18—27	23,5—35
Полиакрилонитрильное	1000—2000	3,6—4,3	32—39	37,5—46,2
Полиэфирное	100—150	5—7	35—54	45,5—70,2
Полипропиленовое		7—8	63—72	56,7—73,8

Возможность изменения структуры волокна, определяемой взаимным расположением макромолекул или их агрегатов в процессе формования или при последующей обработке, и, соответственно, значительного повышения прочности волокна является одним из принципиальных и характерных отличий химических волокон от природных. Для природных волокон изменение взаимного расположения молекул и повышение равномерности структуры, как правило, не представляется возможным. Поэтому дополнительное повышение прочности этих волокон путем какой-либо обработки в большинстве случаев не может быть осуществлено.

Методы, используемые в технологии производства искусственных и синтетических волокон для повышения разрывной прочности волокна, основываются на современных теоретических представлениях о строении полимеров и механизме разрыва волокон.

Разрыв волокон под действием приложенной нагрузки может происходить двояким образом:

а) путем разрыва химических связей между отдельными атомами в макромолекуле;

б) путем разрыва более слабых межмолекулярных связей между молекулами или их агрегатами и перемещения (сползания) отдельных макромолекул или их звеньев по отношению друг к другу.

Принципиально возможны оба эти механизма разрыва волокна. В настоящее время возможность разрыва химических связей при механическом воздействии является бесспорной и экспериментально доказанной. Методы механической деструкции полимеров, т. е. разрыва химических связей в макромолекуле под действием механической нагрузки, получают все более широкое практическое применение.

Принципиально возможен также разрыв волокон под действием нагрузок в результате преодоления межмолекулярных сил, действующих между макромолекулами полимера или их агрегатами, и перемещения отдельных молекул или их звеньев.

Вероятность разрыва по той или другой схеме определяется энергетическими соотношениями прочности химических связей между атомами в молекуле и суммарной величины межмолекулярных сил, действующих между макромолекулами полимера.

Непосредственное экспериментальное выяснение этого вопроса, имеющего большое значение для понимания механизма разрыва волокна, на современном уровне наших знаний не представляется возможным.

В ряде случаев разрыв сухого волокна может происходить по механизму перемещения макромолекул. Такой механизм разрыва может иметь место при наличии в волокне значительного количества низкомолекулярных фракций. Взаимодействие между макромолекулами этих фракций в волокне сравнительно невелико, и разрыв волокна в этом случае в отличие от разрыва волокна, не содержащего значительного количества этих фракций, происходит при меньших нагрузках.

Представляют интерес проведенные В. А. Каргиным, Н. В. Михайловым и В. И. Елинеком [2] приближенные расчеты максимально достижимой прочности целлюлозных волокон. Эти авторы оценивают данную величину равной около 300 кг/мм^2 , т. е. около 230 км разрывной длины. В работах других исследователей приводятся еще более высокие значения этой величины, а именно 450 км [3] и даже 1350 км [4]. Резкое расхождение между реально достигнутой прочностью искусственных волокон и теоретической расчетной прочностью объясняется в основном неоднородностью структуры реального волокна. Эти приближенные теоретические расчеты прочности

волокон относятся к идеализированному гидратцеллюлозному волокну, в котором величина всех макромолекул и взаимное расположение их в волокне совершенно одинаковы и для которого не учитывается наличие в волокне агрегатов макромолекул различной величины и плотности. В реальных целлюлозных волокнах эти условия не могут быть осуществлены. Как указывают Н. В. Михайлов и В. А. Каргин, вследствие неодинаковой структуры (по размеру и форме макромолекул, а также по степени их ориентации) на поверхности и внутри волокна нагрузка на волокно распределяется неравномерно по всему его сечению, в результате чего абсолютное значение разрывной прочности волокна снижается. Для повышения прочности волокна необходимо повысить структурную однородность, т. е. увеличить число молекул, одновременно воспринимающих нагрузку, приложенную к волокну.

При анализе механизма деформации линейных полимеров и, в частности, препаратов целлюлозы и ее эфиров необходимо учитывать следующее:

а) макромолекулы полимеров имеют согнутую форму; степень асимметрии макромолекул может изменяться при различных воздействиях, в частности при деформации волокна;

б) в результате ограниченно свободного вращения отдельных звеньев макромолекулы равновесной формой макромолекул является согнутая форма, а не вытянутая;

в) чем больше величина деформации материала, тем более вытянутую, асимметричную форму имеют макромолекулы полимеров.

При деформации полимеров протекают параллельно два процесса:

1. Изменение формы макромолекул — повышение степени асимметрии по направлению ориентации. Повышение степени асимметрии макромолекул обуславливает их переход в неравновесное состояние. Возвращение макромолекул в равновесное состояние, отвечающее более согнутой форме, для большинства полимеров происходит сравнительно быстро, при малых периодах релаксации.

В ряде случаев при наличии значительного взаимодействия между макромолекулами или агрегатами макромолекул переход их в равновесное состояние значительно затрудняется. Интенсивность межмолекулярного взаимодействия у таких полимеров выше, чем энергия теплового движения звеньев макромолекул, вследствие чего макромолекулы в течение длительного времени могут находиться в неравновесном состоянии. Такое состояние для аморфных полимеров носит название застеклованного состояния.

2. Изменение взаимного расположения макромолекул или, что более вероятно, их агрегатов в волокне. В результате этого процесса повышается структурная однородность препарата и соответственно увеличивается прочность волокна. Перемещение агрегатов макромолекул полимера может быть осуществлено только на режиме вязкого течения, т. е. при таком физическом состоянии волокна, при котором интенсивность взаимодействия между макромолекулами или их звеньями сравнительно невелика, и следовательно, при

сравнительно небольших нагрузках. Изменение структуры волокна в результате перемещения агрегатов макромолекул практически необратимо.

При деформации химических волокон всегда протекают параллельно оба процесса — изменение формы макромолекул (повышение степени ее асимметрии) и изменение взаимного положения макромолекул и их агрегатов в волокне. Соотношение скоростей этих процессов для различных типов волокон и при различном режиме их упрочнения будет различно. Наиболее целесообразно упрочнение волокон осуществлять в таких условиях, при которых в максимальной возможной степени происходит повышение структурной однородности волокна в результате взаимного перемещения агрегатов макромолекул при наиболее полной релаксации самих макромолекул.

Если увеличение прочности волокна достигается в основном в результате повышения структурной однородности благодаря перемещению агрегатов макромолекул и повышению упорядоченности их расположения в волокне, то величина удлинения упрочненного ориентированного волокна определяется в основном формой макромолекул в равновесном состоянии и степенью их релаксации. Чем более вытянутую форму имеют макромолекулы, тем меньше возможность их дополнительной деформации при приложении разрывной нагрузки к волокну, тем меньше величина как эластического, так и общего удлинения волокна при разрыве.

Следовательно, в зависимости от условий и режима вытягивания и упрочнения волокна и возможности осуществления релаксации отдельных макромолекул при этом процессе может быть достигнут одинаковый эффект упрочнения волокна при различном разрывном удлинении. Высказываемое иногда мнение, что повышение прочности волокна (P) неизбежно сопровождается пропорциональным понижением эластических свойств и удлинения волокна (l) и, следовательно, величина $Pl = \text{const}$, неправильно и регрессивно, так как оно затрудняет дальнейшую работу по повышению прочности волокон без ухудшения их эластических свойств.

В табл. 16 приведены данные В. А. Каргина, Н. В. Михайлова и В. И. Елинека [2] об эластических свойствах (характеризуемых до известной степени числом изгибов, выдерживаемых волокном до разрыва) гидратцеллюлозных волокон, обладающих одинаковой разрывной прочностью; упрочнение этих волокон было осуществлено в различных условиях.

Как видно из данных, приведенных в табл. 16, при отсутствии релаксации макромолекул в процессе упрочнения волокна резко снижается удлинение и число изгибов, выдерживаемых волокном*.

* Необходимо, однако, отметить, что величина полностью обратимого эластического удлинения (см. стр. 131) различных гидратцеллюлозных волокон почти одинакова. Различие в величине разрывного удлинения гидратцеллюлозных волокон, полученных в разных условиях, обуславливается так называемыми замедленно-эластическими (остаточными) деформациями (см. стр. 131).

Таблица 16

Влияние условий упрочнения волокна на его механические свойства

Упрочнение волокна	Прочность (разрывная длина) в км		Удлинение в %		Число изгибов		Усадка после прогрева в %
	до прогрева в воде	после прогрева	до прогрева в воде	после прогрева	до прогрева в воде	после прогрева	
Вытягивание волокна с последующей усадкой (релаксация волокна)	25,6	24,5	14,6	14,3	1400	—	1,5
То же, с последующей частичной усадкой (частичная релаксация)	25,2	22,5	9,6	16,2	725	1140	6,6
Вытягивание волокна в тех же условиях, но без последующей усадки	24,3	17,2	5,4	13,2	434	2120	9,8

При обработке гидратцеллюлозных волокон горячей водой вследствие набухания волокна, понижения прочности связи между макромолекулами и увеличения подвижности звеньев макромолекул при повышенной температуре период релаксации значительно сокращается. Поэтому вытянутые макромолекулы в течение сравнительно непродолжительного времени возвращаются к состоянию, близкому к равновесному. Аналогичный эффект может быть достигнут для термопластических синтетических волокон при повышении температуры без одновременного набухания. Релаксация макромолекул в волокне вызывает изменение механических свойств волокна — в большинстве случаев несколько понижается разрывная прочность и повышаются величина разрывного удлинения и эластичность волокна. Одновременно происходит усадка волокна. Для некоторых типов синтетических карбоцепных волокон при релаксации макромолекул прочность волокна не понижается.

В табл. 17 приведены данные З. А. Роговина и З. А. Зазулиной [5] об изменении прочности и удлинения волокна санив (волокно из сополимера акрилонитрила и винилиденхлорида) в процессе терморелаксации.

Таким образом, характер изменения механических свойств волокна после обработки его в условиях, в которых период релаксации значительно сокращается (нагревание, действие реагентов, вызывающих набухание полимера), может являться в известной мере показателем степени релаксации макромолекул в процессе упрочнения. Чем меньше повышение удлинения и чем меньше усадка волокна после такой обработки, тем полнее, следовательно, осуществлена релаксация макромолекул в процессе упрочнения волокна.

Основными факторами, препятствующими релаксации макромолекул после завершения деформации волокна, являются стекло-

вание (для аморфных полимеров) или кристаллизация (для кристаллических полимеров) макромолекул в волокне. В результате влияния этих факторов фиксируется вытянутая форма макромолекул, что приводит к понижению величины разрывного удлинения.

Таблица 17

Изменение механических свойств волокна санив в результате процесса вытягивания и терморелаксации

Характеристика волокна	Разрывная прочность в кМ	Удлинение в %	Число двойных изгибов, выдерживаемых волокном до разрыва
1. Невытянутое	9,8	29,1	3000
2. Вытянутое на 150%:			
а) нерелаксированное	22,9	10,1	1200
б) релаксированное в мотках при 120°	22,6	16,7	2400
3. Вытянутое на 300%:			
а) нерелаксированное	32,6	8,6	3200
б) релаксированное в мотках при 120°	36,2	16,2	3600
в) релаксированное на жестком каркасе при 120°	41,7	9,5	2500

Следовательно, оптимальным режимом упрочнения, при котором достигается требуемое повышение разрывной прочности волокна при минимальном понижении его эластических свойств, является значительное вытягивание волокна на режиме вязкого течения с последующей релаксацией макромолекул полимера.

Условия, при которых может быть достигнуто перемещение макромолекул в волокне на режиме вязкого течения, и аппаратурное оформление этого процесса различны для разных видов химических волокон.

Ни для одного вида волокна упрочнение не может быть достигнуто путем ориентации макромолекул, находящихся в растворе (повышение фильерной вытяжки). Ориентация макромолекул, достигаемая при этом методе вытягивания, неустойчива, так как при этом не происходит достаточно прочного фиксирования связей между макромолекулами или их агрегатами.

Для ряда полимеров необратимое перемещение агрегатов макромолекул на режиме вязкого течения может быть осуществлено при нормальной температуре без набухания волокна. Для таких полимеров, к числу которых относятся полиамиды, волокно может быть вытянуто при 20° на 300—500 %, что приводит к резкому повышению прочности волокна. Значительное вытягивание и упрочнение волокна при нормальной температуре могут быть осуществлены и для некоторых типов карбоцепных синтетических волокон, например для волокна фторлон.

Для так называемых жестких полимеров, макромолекулы которых имеют более вытянутую форму и содержат большое число полярных групп, осуществить перемещение макромолекул или отдельных звеньев на режиме вязкого течения при нормальной температуре без применения специальных реагентов, вызывающих набухание волокна, не представляется возможным. К числу этих полимеров относятся целлюлоза и ее эфиры, а также большинство карбоцепных полимеров. Вследствие большой суммарной величины межмолекулярного взаимодействия перемещение макромолекул может быть проведено только в условиях, когда межмолекулярные связи значительно ослабляются и гибкость макромолекул повышается, что облегчает возможность их перемещения при вытягивании. Такое перемещение может быть осуществлено двумя путями:

а) обработкой волокон различными реагентами, вызывающими набухание, вследствие чего прочность связей между макромолекулами значительно понижается;

б) повышением температуры, при которой происходит вытягивание волокна, что также приводит к понижению прочности связи между макромолекулами и к повышению гибкости макромолекул.

В ряде случаев, например при вытягивании гидратцеллюлозных волокон, оба указанных метода понижения межмолекулярного взаимодействия соединяют, производя упрочнение гидратцеллюлозного волокна на режиме вязкого течения обработкой волокна при повышенной температуре реагентами, вызывающими набухание (вода при температуре 80—90°).

Путем изменения условий формирования и вытягивания гидратцеллюлозных волокон степень вытягивания и соответственно прочность волокон могут быть значительно повышены. Так, например, сверхпрочное вискозное кордное волокно может быть получено вытягиванием вискозного волокна при формировании в концентрированной серной кислоте.

Для устранения стеклования гидратцеллюлозного волокна, в результате чего значительно снижаются его эластические свойства, необходимо обеспечить релаксацию, т. е. свободную усадку волокна непосредственно после вытягивания. Возможность осуществления релаксации волокна определяется условиями приема упрочненной нити. Если нить принимается в центрифугу, т. е. без жесткого каркаса, релаксация молекул и усадка волокна осуществляются более полно и стеклование вытянутого волокна происходит в меньшей степени.

При приеме упрочненной нити на жесткий каркас (бобина, ролик) усадка волокон затруднена, и поэтому получение полностью отрелаксированного волокна не представляется возможным*.

Для термопластических полимеров (ацетилцеллюлоза, карбоцепные полимеры), у которых при повышении температуры меж-

* Вопрос о необходимости и целесообразности полной релаксации макромолекул гидратцеллюлозных волокон, используемых для изготовления различных технических изделий, до настоящего времени не вполне выяснен.

молекулярное взаимодействие резко понижается, перевод полимера в пластическое состояние и вытягивание волокна на режиме вязкого течения могут быть осуществлены повышением температуры без одновременного набухания волокна. Так, например, для волокна, полученного из сополимера винилхлорида и нитрила акриловой кислоты или из полиакрилнитрила, возможно осуществить при 100—140° его вытягивание (без набухания) на 1000—10 000 %. Такая степень вытягивания является максимальной из достигнутых до настоящего времени для химических волокон.

Следовательно, при упрочнении различных химических волокон путем вытягивания на режиме вязкого течения волокон, находящихся в пластическом состоянии, могут быть использованы следующие методы:

1) вытягивание волокна без набухания при нормальной температуре (полиамидное волокно, волокно из поливинилиденхлорида, фторлон);

2) вытягивание волокна без набухания при повышенной температуре (ацетатное волокно, карбоцепные волокна, полиэфирные волокна);

3) вытягивание волокна при набухании при нормальной температуре (гидратцеллюлозное волокно, полученное по двухванному способу);

4) вытягивание волокна при набухании при повышенной температуре (вискозное и медно-аммиачное волокно, сформованное по однованному способу): а) с приемом нити на жесткий каркас без полной релаксации молекул (бобинный и непрерывный способы формования), б) с приемом нити в центрифугу, т. е. с более полной релаксацией молекул (центрифугальный способ формования);

5) вытягивание волокна при набухании при повышенной температуре в условиях, когда происходят изменение химического состава полимера и перераспределение межмолекулярных связей (получение сверхпрочного гидратцеллюлозного волокна).

Вытягивание волокна производится обычно между двумя роликами или прядильными дисками, вращающимися с различными скоростями. Разница в скоростях вращения или в диаметрах роликов (при одинаковом числе оборотов) определяет степень вытягивания волокна. Следовательно, как правило, вытягивание волокна осуществляется быстрой деформацией его при приложении мгновенной нагрузки к волокну, находящемуся в пластическом состоянии. Для некоторых типов карбоцепных волокон вытягивание на 500—1500 % производится в несколько стадий. Вытягивание волокна может быть осуществлено непосредственно при формировании волокна на прядильной машине или при последующей переработке волокна, в частности на крутильной машине.

На рис. 28 приведена схема вытягивания вискозного волокна на центрифугальной прядильной машине, на рис. 29 показано вытягивание полиамидного волокна на крутильной машине.

Для гидратцеллюлозных волокон вытягивание волокна на режиме вязкого течения может быть произведено только в про-

цессе формирования волокна, т. е. в условиях, при которых нет еще интенсивного взаимодействия между макромолекулами. Попытка вытягивания уже высушенного волокна в процессе последующей обработки, даже при значительном набухании, не дает нужного результата, так как разрыв водородных связей в высушенном сформованном волокне и выведение волокна на режим вязкого течения в этих условиях представляют большие затруднения. Для волокон, полученных из термопластических эфиров целлюлозы, из

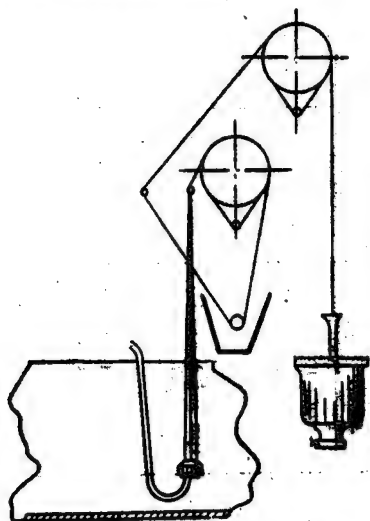


Рис. 28. Схема вытягивания вискозного волокна на центрифугальной прядильной машине

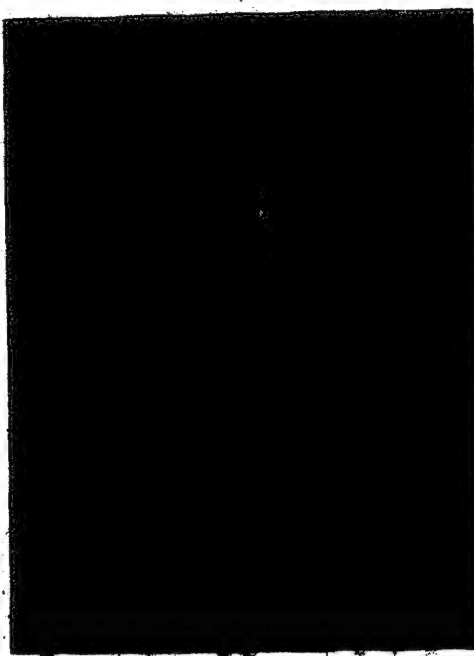


Рис. 29. Вытягивание полиамидного волокна на крутильной машине

карбоцепных и гетероцепных полимеров, вытягивание может быть произведено как в процессе формирования, так и при последующей переработке.

Вытягивание волокна в процессе формирования целесообразно проводить в тех случаях, когда формирование ведется при невысоких скоростях (т. е. по мокрому способу) и степень вытягивания волокна сравнительно невысока.

При значительном вытягивании волокна (на 300—450%, как это имеет место при упрочнении большинства типов синтетических волокон) непосредственно на прядильной машине необходимо уменьшить скорость вращения бобины или прядильного диска, на который поступает сформованное волокно, в результате чего соответственно снижается производительность прядильной машины.

В табл. 18 приведены основные данные об условиях и результатах упрочнения различных химических волокон.

Таблица 18

Условия упрочнения различных искусственных и синтетических волокон

Волокно	Условия упрочнения		Где производится упрочнение	Максимальная степень вытягивания в % первоначальной длины волокна	Свойства волокна			
	среда	температура в °			до упрочнения		после упрочнения	
					прочность (разрывная длина) в кж	удлинение в %	прочность (разрывная длина) в кж	удлинение в %
Вискозное кордное волокно .	Вода	80—90	На прядильной машине	70—90	14—20	22—25	26—35	10—16
Ацетатный шелк	Водный раствор ацетона	45—50	На прядильной машине или при последующей обработке	20—60	11—13	22—26	14—16	16—18
Волокно из сополимера винилхлорида и нитрила акриловой кислоты или полиакрилонитрила	Воздух, водяной пар, жидкость	100—120	При последующей обработке	1000—2000	5,5—6,5	100—120	32—38	18—22
Капрон, нейлон (анид)	Воздух	20—25	На крутильной машине	350—450	—	400	45—63	15—25

При вытягивании волокна на режиме вязкого течения, помимо повышения прочности и некоторого понижения удлинения, происходят и другие изменения волокна, в частности следующие:

1. Изменяется рентгенограмма волокна. В результате ориентации макромолекул на рентгенограмме появляются отчетливо выраженные дуги (вместо кругов); чем больше степень ориентации, тем меньше дуга. Поэтому изменение характера рентгенограммы является одним из основных признаков изменения ориентации макромолекул в процессе упрочнения волокна. На рис. 30 приведены

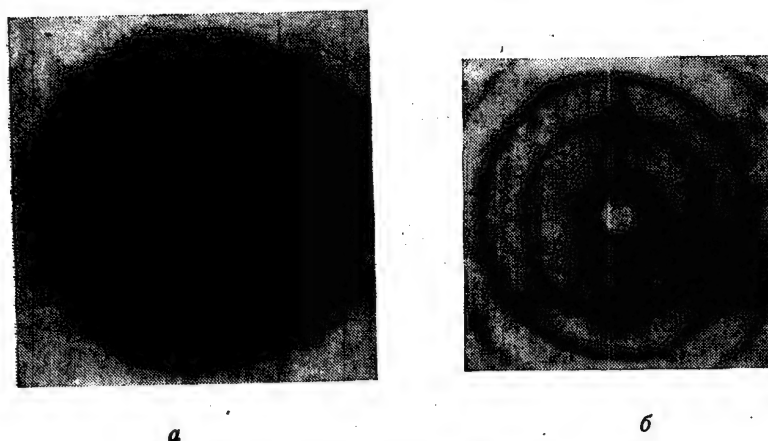


Рис. 30. Рентгенограммы вискозного волокна:
а — неориентированного; б — ориентированного

рентгенограммы неориентированного и ориентированного вискозного волокна.

2. В большинстве случаев в результате ориентации макромолекул и уменьшения среднего расстояния между ними несколько повышается удельный вес волокна. Изменение удельного веса вискозного волокна в зависимости от степени вытягивания иллюстрируется следующими данными [6]:

Степень вытягивания в %	0	30	50	70
Удельный вес волокна	1,518	1,523	1,524	1,525

Однако эта зависимость не имеет универсального характера. Известен ряд случаев, когда повышение ориентации макромолекул или их агрегатов в волокне не сопровождается одновременным повышением их удельного веса.

При вытягивании повышается оптическая анизотропия волокна и соответственно увеличивается значение показателя двойного лучепреломления.

3. В результате увеличения прочности связей между макромолекулами и повышения плотности волокна уменьшается скорость

диффузии реагентов внутрь волокна. Этим обстоятельством объясняется, в частности, меньшая интенсивность окрашивания вытянутых волокон. В большинстве случаев благодаря большей прочности связей между макромолекулами значения интегральных теплот набухания или растворения для упрочненных волокон будут ниже, чем для волокон того же химического состава, не подвергнутых дополнительному упрочнению.

4. При повышении прочности волокна в результате его вытягивания на режиме вязкого течения выше определенного, оптимального значения снижаются показатели, характеризующие эластические свойства волокна.

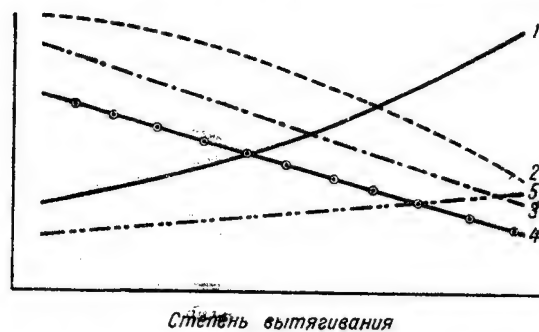


Рис. 31. Изменение свойств химического волокна в результате упрочнения путем вытягивания: 1 — прочность на разрыв; 2 — удлинение; 3 — число двойных изгибов; 4 — интегральные теплоты смачивания; 5 — удельный вес

В зависимости от условий формирования или упрочнения соотношение между повышением прочности и понижением эластических свойств волокон может изменяться в широких пределах. В ряде случаев повышение разрывной прочности в результате вытягивания до определенного пре-

дела происходит без одновременного понижения удлинения и ухудшения эластических свойств волокна или даже с некоторым повышением этих показателей. Так, например, большинство карбоцепных волокон после вытягивания подвергается термической обработке (при 120—150° в течение 2—6 час.). В результате этой обработки значительно повышается удлинение волокна (с 6—8 до 18—22%) и одновременно несколько повышается разрывная прочность. При этой обработке происходит релаксация макромолекул и повышение равномерности структуры волокна [5].

На рис. 31 схематически показаны основные изменения свойств химического волокна, которые обычно имеют место в результате его упрочнения.

3. ПРОЧНОСТЬ НА РАЗРЫВ В МОКРОМ СОСТОЯНИИ

Значительное понижение разрывной прочности при набухании в воде (низкая прочность в мокром состоянии) — существенный недостаток гидратцеллюлозных и белковых искусственных волокон. Вследствие понижения прочности волокон в мокром состоянии понижается устойчивость волокон и полученных из них изделий к деформациям, имеющим место при стирке или при использовании изделий во влажном состоянии. При набухании таких волокон сред-

нее расстояние между макромолекулами увеличивается и межмолекулярное взаимодействие резко понижается.

Степень изменения прочности волокон в мокром состоянии определяется тремя факторами:

- а) характером функциональных групп в макромолекуле полимера,
- б) молекулярным весом полимера,
- в) прочностью связей между макромолекулами или их агрегатами.

Характер функциональных групп является основным фактором, определяющим изменение прочности волокон в мокром состоянии. Чем больше гидрофильных групп (ОН, СООН, NH₂) в макромолекуле полимера, тем интенсивнее протекает процесс гидратации, тем больше набухание волокна и тем сильнее понижается его прочность в мокром состоянии. Для полимеров, не содержащих гидрофильных групп, гидратация не имеет места и прочность волокна в мокром состоянии не изменяется. Поэтому волокна, получаемые из большинства типов синтетических полимеров, не содержащих гидрофильных групп, не теряют прочности в мокром состоянии.

Изменяя характер функциональных групп в макромолекуле, можно в широких пределах изменять гидрофильность волокон и, следовательно, степень понижения прочности в мокром состоянии.

Для одного и того же полимера изменение прочности волокон в мокром состоянии зависит от степени полимеризации. Чем ниже степень полимеризации, тем больше понижается в мокром состоянии прочность волокна, содержащего гидрофильные группы.

Хлопковое волокно в мокром состоянии не только не теряет прочности, но последняя даже несколько повышается. При понижении степени полимеризации целлюлозы в хлопковом волокне происходит закономерное понижение прочности волокна как в сухом, так и, в особенности, в мокром состоянии.

Влияние степени полимеризации на понижение прочности волокна в мокром состоянии можно объяснить, исходя из предположения, что механизм разрыва гидрофильных искусственных волокон в мокром состоянии заключается в «сползании» отдельных макромолекул по отношению друг к другу. Чем меньше величина макромолекул, тем меньше «поверхность соприкосновения» между ними и тем меньшая нагрузка нужна для того, чтобы преодолеть суммарное межмолекулярное взаимодействие между гидратированными макромолекулами волокна.

На основании этого предположения можно ожидать, что для гидратцеллюлозных волокон при повышении степени полимеризации понижение прочности в мокром состоянии будет при прочих равных условиях происходить в меньшей степени, что практически и имеет место. Правильность указанного предположения подтверждается экспериментальными данными, полученными в последнее время. Следовательно, одним из основных преимуществ применения для производства искусственных волокон полимеров с более

высокой степенью полимеризации в тех случаях, когда это экономически и технологически целесообразно, является уменьшение потери прочности волокна в мокром состоянии.

Аналогичный результат должно дать уменьшение содержания низкомолекулярных фракций в получаемом волокне. Этим обстоятельством объясняется факт меньшего понижения прочности в мокром состоянии вискозного волокна, полученного из хлопкового пуха, по сравнению с волокном, полученным в тех же условиях (и при той же средней степени полимеризации) из сульфитной целлюлозы. Если принять, что разрыв гидрофильных искусственных волокон в набухшем состоянии происходит в основном в результате «сползания» макромолекул, то, очевидно, усиление взаимодействия между макромолекулами, в частности увеличение числа водородных связей, должно привести к уменьшению снижения прочности волокна в мокром состоянии. Чем выше ориентация макромолекул или их агрегатов в волокне, тем больше плотность волокна и тем сильнее межмолекулярное взаимодействие. Как показали результаты экспериментальных работ, при повышении ориентации макромолекул в волокне не только повышается его абсолютная разрывная прочность, но и одновременно уменьшается величина понижения прочности волокна в мокром состоянии. Так, например, если вискозное волокно из сульфитной целлюлозы, полученное в обычных условиях формования, теряет в мокром состоянии 50—55 % прочности, то высокопрочное вискозное волокно теряет в мокром состоянии 35—40 %.

Данные об изменении прочности различных искусственных и синтетических волокон в мокром состоянии приведены в табл. 19.

Таблица 19

**Изменение прочности искусственных и синтетических волокон
в мокром состоянии**

Волокно	Разрывная длина в км		Понижение прочности волокна в мокром состоянии (в % от прочности в сухом состоянии)
	в сухом состоянии	в мокром состоянии	
Вискозный шелк:			
нормальной прочности	16	7—8	50—55
высокопрочный	28	16—20	35—40
Медно-аммиачный шелк	16	8	50
Триацетатный шелк	12—13	9—10	20
Ацетатный шелк из вторичного ацетата	10,8—13,5	5,8—7,2	40—45
Казеиновое	7,2—9	2,7—3,6	60—70
Капрон	45—49,5	40,5—45	5—10
Найлон (анид)	45—49,5	40,5—45	5—10
Хлорин	18—25,2	18—25,2	0
Волокно из сополимера винилхлорида и акрилонитрила	18—27	18—27	0
Волокно из поливинилового спирта (обработанное формальдегидом) .	16—18	10—11	40

Как видно из данных, приведенных в табл. 19, частичная замена ОН-групп лишь незначительно уменьшает величину понижения прочности волокна в мокром состоянии. Ацетатный шелк, в котором около 65—70% от общего числа ОН-групп заменено на более гидрофобные ацетильные группы, теряет в мокром состоянии почти столько же, сколько и высокопрочный вискозный шелк.

Аналогичные данные об изменении прочности природных и химических волокон при различной атмосферной влажности приведены на рис. 32.

Большой интерес представляет выяснение причин повышения прочности в мокром состоянии природных целлюлозных волокон — хлопка и особенно льна. Анализ данного вопроса выходит за рамки данной книги, в связи с чем ограничимся только указанием, что это, на первый взгляд неожиданное, свойство может, по-видимому, объясняться структурой указанных волокон (извитые волокна, которые выпрямляются в мокром состоянии), высоким молекулярным весом, наличием более прочных связей между макромолекулами (водородные связи; возможно, некоторое число химических связей), а также более быстрым выравниванием напряжений в набухшем волокне.

Для уменьшения потери прочности гидрофильных искусственных волокон в мокром состоянии предложены различные методы. Одним из основных путей решения этого вопроса является образование прочных связей между макромолекулами, благодаря чему в процессе набухания не может происходить значительного увеличения расстояния между ними. Этот принцип используется для повышения прочности в мокром состоянии искусственных белковых волокон (дубление). Если казеиновое волокно, не подвергнутое обработке, теряет в мокром состоянии свыше 90% прочности, то после дубления понижение прочности в мокром состоянии составляет 60—70%.

На этом же принципе основана обработка гидратцеллюлозных волокон или синтетического волокна из поливинилового спирта формальдегидом. В результате такой обработки образуются ацетальные связи между макромолекулами. Однако образование химических

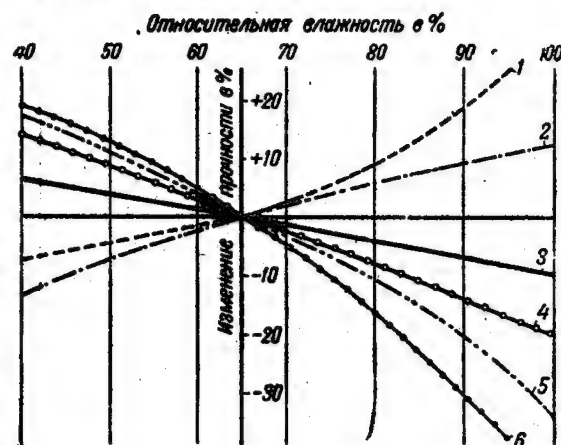


Рис. 32. Изменение прочности природных и химических волокон при различной относительной влажности воздуха (нормальная влажность 65%): 1 — лен; 2 — хлопок; 3 — нейлон; 4 — шерсть и натуральный шелк; 5 — ацетатное волокно; 6 — вискозное волокно

связей между макромолекулами уменьшает степень набухания волокна и, соответственно, потерю прочности в мокром состоянии только в тех случаях, когда введение новых групп не вызывает значительного увеличения расстояния между макромолекулами полимера и ослабления межмолекулярного взаимодействия.

Для уменьшения потери прочности в мокром состоянии необходимо понизить количество влаги, поглощаемой волокном, а не только уменьшить скорость этого процесса. Поэтому, как показали З. А. Роговин и Е. М. Лев [7], методы гидрофобизации волокон путем поверхностной пропитки не дают существенного эффекта в отношении уменьшения потери прочности в мокром состоянии. Замедление диффузии влаги внутрь волокна затрудняет смачиваемость волокна и тем самым ухудшает обработку различными жидкостями и, в частности, стирку получаемых изделий.

Основной метод повышения прочности волокон (в частности, гидратцеллюлозных) в мокром состоянии — повышение разрывной прочности волокон в сухом состоянии. Так, например, если разрывная длина вязкого волокна в сухом состоянии составляет 15,4 км, то в мокром состоянии, когда волокно теряет 50% своей прочности, разрывная длина его будет 7,7 км. Для упрочненного волокна с разрывной длиной в сухом состоянии 19,8 км при таком же проценте потери прочности разрывная длина в мокром состоянии составит 9,9 км, и поэтому устойчивость данного волокна к различным деформациям при мокрых обработках повысится.

4. УДЛИНЕНИЕ В СУХОМ И МОКРОМ СОСТОЯНИИ

Удлинение волокна — один из существенных показателей, определяющих условия переработки волокна и эксплуатационную ценность получаемых изделий. Однако величина суммарного разрывного удлинения волокна еще недостаточна для характеристики свойств волокна. При одних и тех же абсолютных значениях разрывного удлинения свойства волокон будут значительно отличаться в зависимости от соотношения основных типов удлинений, определяющих общее удлинение волокна.

Суммарное удлинение волокон при приложении определенной нагрузки складывается из трех компонентов: упругого удлинения l_y , высокоэластического удлинения l_s и пластического удлинения l_{pl} :

$$l = l_y + l_s + l_{pl}.$$

Деформации первых двух типов (упругая и высокоэластическая) обратимы, а пластическое удлинение необратимо.

Механизмы этих деформаций различны. Упругая деформация материалов обуславливается увеличением среднего расстояния между атомами под действием внешних усилий. После снятия нагрузки исходное состояние восстанавливается почти мгновенно. Этот тип деформации является общим как для высокомолекуляр-

ных, так и для низкомолекулярных веществ. Для различных волокон величина упругих деформаций невелика и не превышает 1%.

Деформации волокон, связанные с изменением формы макромолекул, носят название высокоэластических деформаций. Эти деформации также обратимы, но в отличие от упругих исчезновение их после снятия нагрузки с волокна происходит не мгновенно, а во времени.

Высокоэластические деформации характерны только для высокомолекулярных соединений. Как уже указывалось, при различных воздействиях на полимеры и, в частности, на волокна происходит изменение конфигурации макромолекул, повышение их асимметрии, т. е. переход молекул из равновесного состояния в неравновесное. После снятия нагрузки имеет место процесс релаксации — макромолекула стремится вернуться в исходное равновесное состояние, отвечающее более изогнутой форме и большей энтропии макромолекул. Вследствие больших размеров макромолекул, нитевидной формы их и межмолекулярного взаимодействия релаксация осуществляется не сразу. Зависимость деформации материала и релаксации макромолекул от времени и является одним из характерных свойств высокомолекулярных соединений.

Необходимо отметить, что точное определение величины высокоэластической деформации затруднительно. В зависимости от времени и условий обработки (температура, степень набухания волокна и структура волокна) релаксационные процессы осуществляются в различной степени и с различной скоростью и соответственно изменяется величина высокоэластической деформации. В реальном природном или химическом волокне всегда имеется набор макромолекул с различным периодом релаксации, что обусловлено различной скоростью перераспределения связей в макромолекулах. Величина периодов релаксации в волокне может изменяться от нескольких секунд до нескольких дней. Учитывая это, А. И. Меос предложил [8] различать два типа процессов, протекающих по одному и тому же механизму:

а) процессы ускоренно-эластической деформации с периодом релаксации меньше 30 сек.;

б) процессы замедленно-эластической деформации с периодом релаксации больше 30 сек.

Скорости релаксации после ускоренно-эластической деформации и после упругой деформации практически совпадают. Оба эти типа деформации составляют практически наиболее важную часть суммарного удлинения волокна. Замедленно-эластические деформации, протекающие в течение длительного времени, приближаются по их практическому значению к необратимым пластическим деформациям. В большинстве случаев замедленно-эластические деформации, выявляющиеся в изделиях, получаемых из не вполне отрелаксированных волокон, нежелательны и приводят к усадке изделий. Поэтому максимально возможная релаксация волокна в процессе формирования или последующей обработки его или изготавливаемых

изделий имеет большое значение для получения изделий с минимальной усадкой. Применение безусадочных тканей в изделиях широкого потребления является одним из существенных мероприятий для повышения потребительской ценности этих изделий.

Пластическое удлинение обусловливается необратимым взаимным перемещением отдельных макромолекул или их звеньев при приложении нагрузки к волокну. Однако в реальных волокнах, особенно при наличии значительного межмолекулярного взаимодействия, эти перемещения протекают лишь в небольшой степени. Обычно под пластическим удлинением подразумевают всю величину удлинений, остающихся в волокне после удаления нагрузки и не исчезающих в течение 30 сек. Эти удлинения, которые А. И. Меос предлагает называть остаточными удлинениями [8],

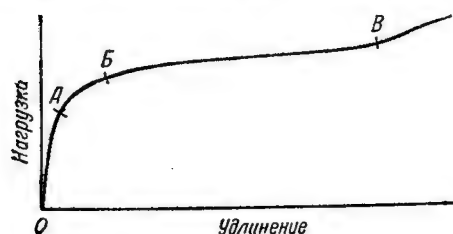


Рис. 33. Кривая нагрузка — удлинение для гидратцеллюлозных волокон

включают как пластические, так и замедленно-эластические удлинения, механизмы которых принципиально различны. По-видимому, основную часть остаточных удлинений волокна в большинстве случаев составляют не пластические, а именно замедленно-эластические удлинения, обусловливаемые изменением конфигурации макромолекул.

Характер изменения удлинения волокон при приложении к ним различных нагрузок (от очень небольших до разрывных нагрузок) значительно меняется в зависимости от соотношения указанных величин, определяющих суммарное удлинение волокна. Одной из наиболее наглядных характеристик величины и природы деформаций, происходящих в волокне при приложении определенной нагрузки, т. е. величины и характера удлинения волокна, является тип кривой нагрузка — удлинение и характер изменения удлинения волокна после снятия нагрузки.

Общий вид этих кривых для гидратцеллюлозных волокон приведен на рис. 33. Часть *OA* кривой соответствует упругому удлинению волокна, часть *AB* — ускоренно-эластической деформации, часть *BV* — замедленно-эластической и пластической деформациям. При изменении условий определения (температура или влажность волокна) соотношение между отдельными компонентами, определяющими суммарное удлинение волокна, может изменяться.

Для волокон других типов характер кривой значительно изменяется. Так, например, у полиамидных волокон удлинение почти полностью обратимо, что является одной из основных причин, обуславливающих высокие эксплуатационные свойства этих волокон. Следовательно, основным компонентом, определяющим удлинение различных природных и химических волокон, является величина деформации, связанной с изменением формы макромолекул. Чем

больше степень асимметрии макромолекул в равновесном состоянии и интенсивность межмолекулярного взаимодействия и чем менее полно осуществлена релаксация макромолекул при формировании волокон, тем меньше суммарное удлинение волокна.

Форма макромолекул в равновесном состоянии определяется природой полимера, которая в значительной степени влияет на интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Этот фактор в основном определяет соотношение высокоэластического и общего удлинений волокна. Большинство полимеров, используемых для получения волокон, содержит полярные группы и имеет сравнительно вытянутую форму макромолекул в равновесном состоянии. Поэтому величина высокоэластической деформации у этих полимеров значительно меньше, чем у так называемых каучукоподобных полимеров. Изменяя условия формирования волокна из одного и того же полимера, можно в сравнительно широких пределах изменять величину замедленно-эластических деформаций (т. е. деформаций с большим периодом релаксации, условно — с периодом релаксации от 0,5 мин. до бесконечности) и тем самым суммарное удлинение волокна. Однако изменение условий формирования не может существенно влиять на величину ускоренно-эластических (обратимых) удлинений (с периодом релаксации до 0,5 мин.), поскольку вращение отдельных звеньев, а следовательно, и равновесная форма макромолекул зависят в основном от химического строения полимера. Поэтому, изменяя условия формирования, нельзя приблизить гидратцеллюлозные волокна по эластическим свойствам к полиамидным волокнам.

На рис. 34 показаны соотношения эластического и общего удлинений различных волокон при различных нагрузках*.

В табл. 20 приведены данные о величинах суммарных и обратимых удлинений для различных волокон в сухом и мокром состоянии.

Вопрос об оптимальном общем удлинении волокна и о влиянии удлинения волокна на условия его переработки и на потребительскую ценность получаемых из него изделий имеет большое значение при разработке условий формирования волокна. Несмотря на большое практическое значение, достаточной ясности по этому вопросу еще не имеется. Бесспорно, что чем больше величина обратимых удлинений, тем выше при прочих равных условиях потребительская

* Отношение обратимого удлинения волокна к общему удлинению характеризует эластичность волокна. Важной характеристикой эксплуатационной ценности волокна являются величина и характер удлинения волокна при приложении различных нагрузок. Чем больше нагрузка, при которой имеют место только обратимые удлинения волокна, тем выше, как правило, эксплуатационная ценность волокна.

Необходимо отметить, что соотношение обратимых и необратимых деформаций в значительной степени зависит от скорости деформации. При изменении скорости деформации это соотношение может изменяться в широких пределах. Чем больше скорость деформации, тем больше величина обратимых удлинений. Поэтому в зависимости от условий эксплуатации величина обратимых удлинений волокна может быть различной.

ценность получаемых изделий. Однако для волокна из одного и того же полимера суммарное удлинение может изменяться в зависимости от степени релаксации макромолекул в сравнительно широких пределах без значительного изменения величины обратимых удлинений. Существовавшее предположение о том, что нор-

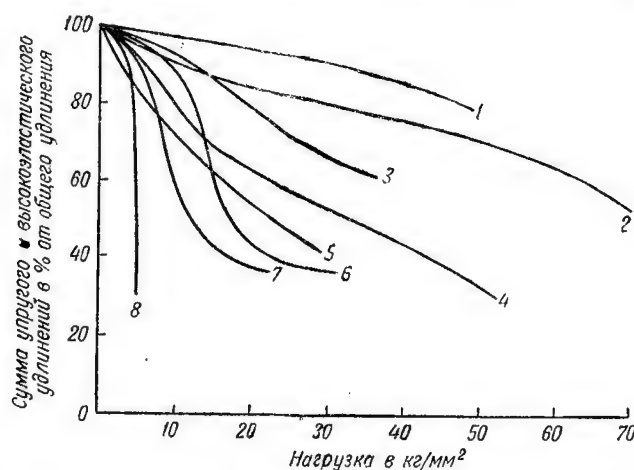


Рис. 34. Соотношение эластических и общего удлинений различных волокон при различных нагрузках:

1 — нейлон; 2 — лен; 3 — вискозный шелк упрочненный; 4 — натуральный шелк; 5 — хлопок; 6 — вискозный шелк; 7 — шерсть; 8 — казенное волокно

Таблица 20

Значение общих и обратимых удлинений для различных природных и химических волокон

Волокно	Общее удлинение до разрыва в сухом состоянии в %	Максимальная величина, при которой удлинение полностью обратимо, в %	Общее удлинение волокна в мокром состоянии в %
Хлопок	7-9	1,5	8-10
Лен (элементарное волокно)	2-3	1,5	2,5-3,5
Шерсть	25-35	4-6	30-50
Натуральный шелк	18-24	2-3	20-28
Вискозный шелк:			
нормальной прочности	20-30	1,5-1,7	25-35
высокопрочный	10-16	1,5	14-20
Медно-аммиачный шелк	10-16	1,5-1,7	16-22
Ацетатный шелк	22-30	2	28-35
Капрон	20-25	8	22-28
Найлон (анид)	20-25	8	22-28
Полиакрилонитрильное	18-22	6	18-22
Волокно из поливинилденхлорида	20-30	—	20-30
Полиэфирное (терилон, лавсан)	20-30	8,0	20-30

мальная переработка химических волокон в ткацком и трикотажном производствах возможна только при удлинении волокна выше 20%, нельзя считать достаточно обоснованным. Так, например, медно-аммиачное волокно, получаемое по водному способу, имеющее такую же прочность, как вискозное волокно, при удлинении 10—12% хорошо перерабатывается в текстильной промышленности, и получаемые из него изделия обладают высокими потребительскими качествами. Никаких затруднений не представляет переработка природных целлюлозных волокон, как, например, хлопка и льна, имеющих еще более низкое удлинение. Только в тех случаях, когда понижение общего удлинения волокон сопровождается одновременным понижением их эластичности, потребительские свойства изделий из этих волокон заметно снижаются.

В мокром состоянии суммарное удлинение гидрофильных волокон на 4—5% выше, чем в сухом состоянии. Только в отдельных случаях, при сильной деструкции макромолекул полимера или при неправильном проведении формования волокна, удлинение в мокром состоянии ниже, чем в сухом. Такие волокна практически не пригодны для переработки.

У синтетических гидрофобных волокон удлинение в мокром состоянии не изменяется.

Большой интерес представляет исследование изменения в мокром состоянии соотношения между основными типами деформаций, определяющими суммарное удлинение волокна. Систематических исследований в этом направлении до настоящего времени не проведено.

5. НАЧАЛЬНЫЙ МОДУЛЬ ВОЛОКНА

Начальный модуль волокна (называемый иногда модулем упругости) определяется нагрузкой (в кг/мм^2 или в г/денье), необходимой для вытягивания волокна на 1% его первоначальной длины. Следовательно, этот показатель характеризует деформируемость (легкость деформации) волокон при приложении к ним определенной нагрузки. Чем больше величина начального модуля, тем трудней деформируется волокно при приложении к нему одной и той же нагрузки и тем меньше изменяют свою форму изделия из этого волокна в процессе их эксплуатации. Это свойство волокон имеет существенное значение для ряда областей применения, в частности при эксплуатации кордной ткани в шинах, где необратимая деформация ткани является большим недостатком. Величина начального модуля волокна зависит от химической природы полимера и от интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Чем больше гибкость макромолекул, тем легче деформируется волокно и тем меньше величина начального модуля. Для волокон, полученных из одного и того же полимера, величина начального модуля тем больше, чем больше интенсивность межмолекулярного взаимодействия, чем выше ориентация или степень кристаллизации волокна.

Различные природные и химические волокна имеют следующие значения начального модуля (в кг/мм^2) [9]:

Стекловолоконное волокно	79,3
Сверхпрочное гидратцеллюлозное волокно (фортизан) . .	39,5
Рами	22,6
Полиэфирное волокно — нить	10,8
Полиакрилонитрильное волокно — нить	8,8
Натуральный шелк (японский)	8,7
Вискозный шелк	7,4
Хлопок	4,8—7,5
Ацетатный шелк	4,6
Полиакрилонитрильное волокно штапельное	3,6
Полиэфирное волокно штапельное	2,5
Шерсть	2,5—3,0
Найлон	2,05
Поливинилхлоридное волокно	1,08

Приведенные данные не имеют абсолютного значения, так как величина начального модуля может, как уже указывалось, существенно изменяться в зависимости от структуры волокна. Однако они дают возможность сопоставить свойства различных волокон по этому показателю. При повышении температуры величина начального модуля для всех волокон понижается [10]. Наиболее высокое значение начального модуля имеют полиэфирные и полиакрилонитрильные нити (если не учитывать стекловолоконное, рами и фортизан, использование которых для ряда областей применения, в частности для изготовления корда, не представляется возможным ввиду низкого их удлинения).

Высоким начальным модулем, не уступающим модулю полиэфирного волокна, обладает и синтетическое волокно из поливинилового спирта [11]. Полиамидные волокна даже в виде нити имеют сравнительно низкий начальный модуль, что является их существенным недостатком при переработке и эксплуатации. Более низкое значение начального модуля полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон в виде штапельного волокна, по сравнению с значениями для тех же волокон в виде нити, объясняется тем, что в штапельном волокне ориентация макромолекул, как правило, ниже, чем в нитях бесконечной длины, получаемых из того же полимера, и штапельное волокно благодаря условиям его сушки отрелаксировано значительно больше. Разница в величине начального модуля волокон, определяемая различием их химической природы, может быть в известной степени нивелирована изменением степени ориентации в процессе формования или последующей обработки.

6. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ

Гигроскопичность имеет существенное значение при определении областей использования различных химических волокон. Так, например, при использовании волокон в качестве электроизоляционных материалов эксплуатационные свойства их тем выше, чем меньше количество влаги, поглощаемой волокном.

Вопрос об оптимальной гигроскопичности волокон, применяемых для изготовления изделий широкого потребления, в настоящее время недостаточно выяснен. При использовании химических волокон, особенно в смеси с природными, для изготовления одежных тканей гигроскопичность химических волокон не является необходимой и в ряде случаев даже вредна.

Широко распространенное еще несколько лет назад мнение о том, что для изготовления бельевых и плательных тканей и трикотажных изделий возможно применение только гидрофильных волокон, в настоящее время не отвечает действительности. При правильном выборе структуры ткани и трикотажных изделий для их изготовления с успехом используются не только полиамидные волокна, обладающие пониженной влагопоглощаемостью (3—4% при относительной влажности в 65%), но и гидрофобные волокна (например, волокно хлорин или поливинилхлоридное волокно), практически не поглощающие влаги.

Возможность регулирования гигиенических свойств текстильных изделий, в частности равномерности удаления влаги (пота), выделяемой организмом, изменением не только гидрофильности волокон, но и структуры вырабатываемых из них изделий, расширяет области использования гидрофобных синтетических волокон.

Существенными недостатками гидрофобных волокон являются их трудная окрашиваемость (так как эти волокна не набухают в водных растворах, в которых обычно производится крашение) и легкая электризуемость, затрудняющая их переработку.

Преимущество этих волокон и получаемых из них изделий — устойчивость формы, отсутствие усадки при стирке (даже при значительном повышении влажности окружающей среды гидрофобное волокно не усаживается). Поэтому использование гидрофобных волокон в смеси с гидрофильными является одним из методов сохранения стабильности размеров ткани и других изделий. На рис. 35 приведены данные [12] об изменении длины некоторых гидрофильных и гидрофобных волокон при изменении относительной влажности от 15 до 90%.

К преимуществам изделий, получаемых из гидрофобных волокон, относится также малая загрязняемость, легкость очистки этих

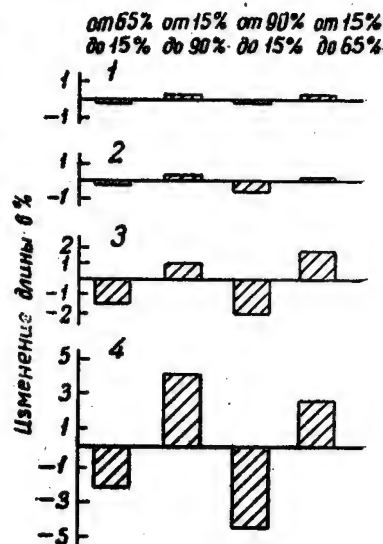


Рис. 35. Изменение длины волокон при значительном изменении влажности окружающей среды: 1 — полиакрилонитрильное волокно; 2 — полиакриламидное волокно; 3 — шерсть; 4 — вискозный шелк

изделий, незначительное снижение эластических свойств материала в атмосфере повышенной влажности.

Гигроскопичность волокна зависит в основном от характера функциональных групп в молекуле полимера. Известное влияние на количество поглощаемой влаги оказывает также энергия межмолекулярного взаимодействия (при одинаковом химическом строении). Чем больше взаимодействие между группами, т. е. чем полнее осуществлено взаимное насыщение этих групп, тем труднее происходит их взаимодействие с молекулами воды. Этим обстоятельством объясняется известный факт более низкой гигроскопичности препаратов природной целлюлозы по сравнению с гидратцеллюлозными волокнами, содержащими те же функциональные группы (ОН-группы), но имеющими меньшее число водородных связей между макромолекулами.

В табл. 21 приведены данные о гигроскопичности различных типов природных и химических волокон.

Таблица 21

Гигроскопичность различных природных и химических волокон

Волокно	Количество поглощенной влаги (в %) при относительной влажности	
	65%	95%
Хлопок	6	20
Шерсть	14	28
Натуральный шелк	11	30
Вискозный шелк:		
нормальной прочности	13	30
высокой	12	27
Ацетатный шелк	6—8	20
Казеиновое волокно	13	25
Капрон и нейлон	3,8—4	6
Хлорин	0	0,1
Полиакрилонитрильное волокно	0	0,1
Полиэтиленовое	0	0,05
Полиэфирное	0,5	0,8—1,0
Волокно из поливинилового спирта (после дуб- ления)	5—6	—

Таблица 22

Количество влаги, удерживаемой различными волокнами после отжима

Волокно	Количество удерживаемой влаги (после отжима) в % от веса волокна	Время сушки отжатого во- локна в мину- тах
Полиамидное волокно перлон . . .	12,2	40
Шерсть	28,3	120
Шелк натуральный	46,8	140
Хлопок	76,0	300

Дополнительной характеристикой гигроскопичности волокна является, по предложению Мехельса [1], количество влаги, удерживаемой различными волокнами, находящимися в воде в течение 1 мин. (после отжима в центрифуге с числом оборотов 1000 в 1 мин.), а также скорость удаления влаги с отжатых волокон в процессе сушки при 80°. Полученные Мехельсом данные приведены в табл. 22.

7. СМИНАЕМОСТЬ

Под сминаемостью понимают свойство материала сохранять в течение длительного времени изменение формы после удаления нагрузки, вызвавшей местную деформацию материала в поперечном направлении. Характерными признаками сминаемости волокон является образование складок, пересечек, изломов на изделиях (особенно на тканях), получаемых из этих волокон. Хотя повышенная сминаемость волокон и изделий непосредственно не влияет на эксплуатационные свойства материала, однако для внешнего вида ткани это свойство крайне нежелательно. Устранение или понижение сминаемости волокон имеет большое значение для улучшения внешнего вида изделий.

Сминаемость волокна непосредственно связана с величиной его обратимого удлинения. Чем больше обратимое удлинение, т. е. чем быстрее происходит релаксация макромолекул после удаления нагрузки, вызвавшей деформацию волокна, тем меньше величина остаточного удлинения и тем ниже сминаемость волокна.

Так как величина высокоэластической деформации и скорость процессов релаксации определяются, как уже указывалось, в основном формой макромолекул в равновесном состоянии, то химическая природа полимера является главным фактором, определяющим сминаемость волокон. Действительно, изделия из волокон, обладающих повышенным высокоэластическим удлинением, почти не мнутся при обычных условиях их эксплуатации.

Среди изделий из химических волокон наибольшую сминаемость имеют изделия, получаемые из гидратцеллюлозных волокон. Сминаемость изделий из вискозного и медно-аммиачного волокна может изменяться в сравнительно широких пределах. Основными факторами, влияющими на сминаемость волокон одного и того же химического состава, в частности на сминаемость гидратцеллюлозных волокон и изделий из них, являются: а) номер элементарного волокна, б) степень набухания волокна, в) условия отделки волокна, г) структура волокна и д) структура изделия, особенно структура тканей.

Чем выше номер элементарного волокна, тем равномернее происходит деформация волокна и тем меньше его сминаемость. Существенное влияние на сминаемость изделий из гидратцеллюлозных волокон оказывает влажность волокна, определяющая степень его набухания.

Чем больше набухание волокна, тем меньше прочность связи между макромолекулами и тем выше сминаемость волокна. По-

этому понижение гидрофильности волокна обработкой его различными смолами приводит в ряде случаев к заметному уменьшению сминаемости волокон и изделий. Этот метод обработки получает в последнее время широкое применение для понижения сминаемости изделий из вискозного шелка и штапельного волокна.

Необходимо, однако, отметить, что в результате такой обработки понижается устойчивость волокон к истиранию. Понижение устойчивости волокон к истиранию тем сильнее, чем меньше величина радикала в молекуле полимера, применяемого для этой обработки с целью образования химических связей между макромолекулами. Одновременно снижается устойчивость обработанного волокна к многократным деформациям [13].

Большое влияние на сминаемость получаемых изделий, в частности тканей, оказывают структура и характер переплетения тканей, а также условия отделки. Путем изменения характера переплетения можно значительно уменьшить сминаемость тканей, получаемых из одного и того же волокна.

Общепринятых методов количественной характеристики сминаемости волокон, обладающих различной структурой, до настоящего времени не имеется. Для этой цели предложены различные методы, дающие в ряде случаев приближенную характеристику устойчивости волокон к сминанию. Так, например, характеризуют устойчивость волокон к сминанию величиной угла сгиба волокон, намотанных на картонную пластинку, после приложения к ним в течение длительного времени определенной нагрузки и последующего разрезания нити после снятия нагрузки. Чем больше сминаемость волокна, тем труднее волокно возвращается к первоначальной форме, которую оно имело до наматывания на пластинку, тем меньше угол сгиба.

8. УСТОЙЧИВОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ МНОГОКРАТНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Устойчивость волокна к действию многократных деформаций, изменяющихся по величине, частоте и направлению, имеет большое практическое значение. Она непосредственно связана с эластическими свойствами волокна (величина обратимых удлинений). В реальных условиях эксплуатации изделий, изготовляемых как из природных, так и из искусственных и синтетических волокон, разрушение волокна, как уже указывалось, редко происходит в результате действия однократных разрывных нагрузок. В большинстве случаев разрушение волокна, находящегося под определенной нагрузкой, имеет место при действии деформаций, изменяющихся по величине, частоте и по знаку*. В связи с этим определение устойчивости волокон и получаемых из них изделий к указанным воздей-

* Так, например, по данным Шпрингера [14], кордное волокно в процессе эксплуатации в шине находится под нагрузкой, составляющей 10—20% от разрывной, и подвергается действию динамических нагрузок с частотой 3—17 периодов в 1 мин., что приводит к усталости (понижению прочности) волокна, а затем и к его разрыву.

ствиям имеет большое значение. Однако до настоящего времени не существует прибора, который дал бы возможность достаточно точно и однозначно определять устойчивость волокон к многократным деформациям аналогично тому, как это имеет место, например, при испытании резин на приборе Александра и Лазуркина (частотомер) [15]. Поэтому результаты, получаемые различными исследователями, в большинстве случаев не могут быть непосредственно сопоставлены.

Обычно для характеристики устойчивости волокна к действию многократных деформаций определяют число изгибов (так называемых двойных изгибов), выдерживаемых волокном до момента разрыва [16]. Эти испытания не вполне отвечают условиям разрушения волокна при эксплуатации (в частности, при этом методе не меняются величина и частота действия нагрузки), однако все же дают известную характеристику свойств волокон. Определение числа двойных изгибов, выдерживаемых волокном, должно проводиться в строго стандартных условиях. Небольшие изменения условий испытания, например изменение натяжения нити или ее длины, существенно влияют на получаемые результаты.

Число двойных изгибов, выдерживаемых волокном, зависит от ряда факторов, из которых основное значение имеют:

- а) природа полимера, из которого получается волокно,
- б) степень полимеризации,
- в) степень ориентации макромолекул в волокне,
- г) номер элементарного волокна,
- д) структура волокна и содержание в нем наполнителей.

Химическая природа полимера, определяющая величину эластических (обратимых) удлинений волокна, имеет решающее значение и для устойчивости волокон к действию многократных деформаций.

Наибольшей устойчивостью к действию многократных деформаций обладают полиамидные волокна. Число изгибов, выдерживаемых этими волокнами, в 7—8 раз превышает число изгибов, выдерживаемых в тех же условиях испытания хлопковым волокном, и в 60—80 раз — число изгибов, выдерживаемых вискозным волокном. Даже такой материал, как шерстяное волокно, обладающее высокими эластическими свойствами, выдерживает меньше изгибов, чем полиамидное волокно.

Однако при одном и том же химическом составе полимера число изгибов, выдерживаемых волокном, может существенно изменяться.

Большое влияние на устойчивость к многократным деформациям оказывает молекулярный вес полимера. Влияние степени полимеризации на свойства материала наиболее отчетливо выявляется именно на устойчивости волокна к многократным деформациям, в частности к истиранию и изгибам. Чем выше степень полимеризации, тем больше устойчивость волокон к многократным деформациям.

Для волокон, получаемых путем формования по мокрому способу, существенное влияние на устойчивость к изгибу оказывает срез волокна [17].

При увеличении ориентации макромолекул в волокне выше определенного предела устойчивость к действию многократных деформаций в большинстве случаев понижается. Число двойных изгибов, выдерживаемых высокопрочным волокном, как правило, ниже числа изгибов, выдерживаемых волокном того же химического состава и того же номера элементарного волокна, но с меньшей степенью ориентации макромолекул. Это явление не имеет места, если производится термическая обработка вытянутых термопластичных волокон, при которой осуществляется в значительной степени релаксация макромолекул.

Устойчивость волокна к двойным изгибам находится в зависимости от номера элементарного волокна. Чем выше номер элементарного волокна, тем больше, при прочих равных условиях, число изгибов, выдерживаемых волокном до разрыва. По данным Михайлова и Лева [18], при повышении элементарного номера вискозного волокна с 4500 до 9000 число двойных изгибов, выдерживаемых волокном, повышается на 60—70 %.

Существенное влияние на число двойных изгибов, выдерживаемых волокном, оказывает структура волокна. Чем равномернее протекает формование и чем полнее осуществлена релаксация в волокне, тем больше число двойных изгибов, выдерживаемых волокном. Поэтому, изменяя условия формования волокна, можно в известных пределах изменять его устойчивость к действию многократных нагрузок.

Большое влияние на число двойных изгибов, выдерживаемых волокном, оказывает структура материала (нить бесконечной длины или пряжа из большого числа коротких волокон). Так, например, пряжа из вискозного штапельного волокна выдерживает почти в 10 раз больше двойных изгибов, чем нить вискозного шелка того же номера элементарного волокна. Замена шелка штапельным волокном приводит также к увеличению срока службы получаемых изделий, в частности чулок. Дополнительная проверка этих данных представляет большой интерес для выяснения основных направлений работы по повышению потребительской ценности получаемых изделий.

О влиянии наполнителей, введенных в волокно, на устойчивость его к действию многократных деформаций см. стр. 156.

Дальнейшее изучение влияния различных факторов на устойчивость волокна к действию многократных деформаций имеет большое значение. Еще большее практическое значение имеет изучение так называемой усталости волокна в результате действия на него многократных, небольших по величине нагрузок, при которых волокно после каждого цикла нагрузка — разгрузка получает короткий отдых. Такое воздействие на волокно в большой степени отвечает реальным условиям эксплуатации текстильных изделий. При таком воздействии в волокне накапливаются практически необра-

тимые деформации (так как при кратковременном отдыхе волокна релаксационные процессы полностью не заканчиваются) и уменьшаются обратимые деформации. Это явление и называется усталостью волокна. При действии таких циклических нагрузок ухудшаются механические показатели волокна. Усталость волокна характеризуется числом циклов (нагрузка, разгрузка, отдых), выдерживаемых волокном до разрыва. Чем больше число циклов, тем больше усталостная прочность волокна.

9. УСТОЙЧИВОСТЬ К ИСТИРАНИЮ

Устойчивость волокон и получаемых из них изделий к истиранию — один из основных показателей, определяющих эксплуатационные свойства и носкость получаемых изделий. За последние годы проведен ряд систематических исследований по изучению этого показателя, которому раньше не придавали существенного значения. Эти исследования еще не закончены, и в настоящее время по данному вопросу можно сделать только предварительные выводы*.

Устойчивость волокон к истиранию определяется следующими факторами:

- а) химической природой волокон;
- б) структурой волокон и, в частности, степенью их ориентации;
- в) условиями последующей обработки и характером реагентов, применяемых для этой цели.

В табл. 23 приведены данные об устойчивости различных волокон к истиранию.

Таблица 23

Влияние химической природы волокна на устойчивость его к истиранию [20]

Волокно	Число циклов истирающего диска до разрыва волокна	
	сухого	мокрого
Полиамидное (нейлон)	8800	3890
Полиэфирное (терилон)	1980	1870
Вискозное	880	28
Ацетатное	409	58
Полиакрилонитрильное (орлон)	135	139
Высокопрочное гидратцеллюлозное (фортизан)	5	1

* Существенное влияние на результаты определения устойчивости волокон к истиранию оказывает методика, применяемая при испытании. Получаемые результаты во многом зависят от характера диска, используемого для истирания, нагрузки и натяжения волокон при проведении испытания, давления на волокно при истирании, влажности волокна и от других факторов. Поэтому сопоставление результатов, полученных различными исследователями при отсутствии стандартной методики испытаний, не представляется возможным. Детально по этому вопросу см. [19].

Из данных, приведенных в табл. 23, видно, что наиболее высокой устойчивостью к истиранию обладает полиамидное волокно. Это и является одним из основных преимуществ полиамидного волокна.

Высокая устойчивость к истиранию характерна и для полиэфирного волокна. По вопросу об устойчивости к истиранию полиакрилнитрильного волокна данные различных исследователей значительно расходятся. Если на основании результатов, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что полиакрилнитрильное волокно обладает низкой устойчивостью к истиранию и в сухом состоянии значительно уступает по этому показателю вискозному и ацетатному волокну, то данные других исследователей [21] показывают, что это волокно более устойчиво к истиранию, чем искусственные волокна, хотя и уступает полиамидному и полиэфирному волокнам. По-видимому, такое расхождение в результатах объясняется различием в условиях получения полиакрилнитрильных волокон, применявшихся для исследования.

Очень существенно отметить, что устойчивость к истиранию одних и тех же волокон сильно зависит от влажности. Для гидрофильных волокон, например вискозного волокна, устойчивость к истиранию в мокром состоянии в 20—30 раз ниже, чем в сухом. Для гидрофобных синтетических волокон устойчивость к истиранию в сухом и мокром состоянии одинакова.

Хлопок и шерсть обладают несколько большей устойчивостью к истиранию, чем гидратцеллюлозное волокно, но значительно (в 10—15 раз) уступают по этому показателю полиамидному волокну [22].

Добавление к вискозному или ацетатному волокнам небольших количеств полиамидного волокна резко повышает устойчивость получаемых изделий к истиранию [23].

Значительное повышение степени ориентации химических волокон (выше определенного оптимума, характерного для каждого типа волокон) резко снижает устойчивость к истиранию, что отчетливо иллюстрируется приведенными в табл. 23 данными о крайне низкой устойчивости к истиранию высокопрочного волокна фортисан. Эту зависимость необходимо всегда учитывать при определении областей применения высокопрочных волокон.

Устойчивость волокон к истиранию может существенно меняться в результате различных поверхностных обработок. Так, например, при обработке гидратцеллюлозных волокон различными смолами, в частности мочевино-формальдегидной, с целью повышения их устойчивости к смятию истираемость волокон заметно повышается. Влияние нанесения на волокно различных реагентов, применяемых для замасливания и аппретирования, на изменение устойчивости к истиранию до настоящего времени не подвергалось систематическому исследованию, хотя, по-видимому, эти обработки могут существенно изменять устойчивость волокон и получаемых из них изделий к истиранию.

Непосредственно связан с определением устойчивости волокон к истиранию предложенный Тахикава [24] и получающий в последнее время все большее применение метод определения потери веса исследуемого волокна при размельчении (истирании) его в шаровой мельнице. Испытание волокон по этой методике проводится следующим образом: 0,5 г волокна замачивается в 100 мл 4%-ного раствора NaOH и затем размалывается (расщепляется) в шаровой мельнице в стандартных условиях (93 шарика, скорость вращения 59 об/мин., время 30 мин. при 25—26°); после этого волокно отделяется от образовавшихся в процессе размельчения продуктов механической деструкции (пыли) просеиванием через сито и взвешивается. Чем меньше потери волокна при этой обработке, тем больше устойчивость его в процессе эксплуатации.

Использование этого метода для характеристики различных химических волокон и сопоставление полученных результатов с данными опытных носок представляют существенный интерес.

10. ТОНИНА (НОМЕР) ЭЛЕМЕНТАРНОГО ВОЛОКНА

На качество изделий в значительной степени влияет тонина элементарного волокна. Чем тоньше элементарное волокно, т. е. чем выше номер элементарного волокна, тем равномернее протекает формирование, тем больше устойчивость к различным деформациям и больше мягкость волокон и получаемых из них изделий*.

Изменение тонины всей нити (общий номер нити) при сохранении номера элементарного волокна без изменения заметно не влияет на указанные свойства волокна. Однако в большинстве случаев повышение общего номера целесообразно по экономическим соображениям, так как при этом увеличивается число метров ткани или трикотажных изделий, которые могут быть изготовлены из одного и того же весового количества волокна.

В зависимости от номера элементарного волокна все волокна разделяются на три группы:

- а) грубоволокнистые (номер элементарного волокна ниже 1800);
- б) средневолокнистые (номер элементарного волокна 1800—4500);
- в) тонковолокнистые (номер элементарного волокна 4500—9000).

В отдельных случаях может быть сформовано сверхтонкое волокно с номером элементарного волокна выше 9000. Такое волокно наиболее просто получается при применении метода формирования волокна по мокрому способу с сильной вытяжкой в конических

* Для характеристики тонины волокна применяют различные показатели, из которых наибольшее распространение имеют:

- а) номер волокна — число метров волокна в 1 г;
- б) денье — вес 9000 м нити в г;
- в) грекс — вес 10 000 м нити в г (этот показатель применяется в США).
Волокно тем тоньше, чем выше его номер или ниже денье или грекс.

воронках. Повышение номера элементарного волокна сверх 9000 при применяемых в настоящее время методах переработки волокна мало целесообразно: усложняя формование и отделку волокна, оно не дает заметного улучшения качества получаемых изделий.

В настоящее время для получения высококачественных текстильных изделий применяют тонковолокнистый шелк с номером элементарной нити 4500—8000. Химические нити бесконечной длины с номером элементарного волокна ниже 2500, как правило, не применяются.

Для некоторых областей применения синтетических волокон, обладающих высокой эластичностью, целесообразно понизить номер элементарного волокна до 450—900.

При производстве штапельного волокна в отдельных случаях целесообразно применять волокна с низким номером элементарного волокна, достигающим до 1000—2000. В основном номер элементарного штапельного волокна определяется номером природного волокна, в смеси с которым перерабатывается штапельное волокно.

11. УСТОЙЧИВОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Важной характеристикой, определяющей в ряде случаев возможность использования волокон различных типов, является устойчивость к действию высоких температур. Проблема морозостойкости, т. е. сохранения комплекса механических свойств, в частности эластичности, при низких температурах, трудно разрешимая для различных типов пластических масс и резины, для природных и химических волокон не имеет большого практического значения. Это объясняется тем, что в реальных условиях эксплуатации волокон и изделий из них (как технических, так и широкого потребления) длительное действие низких температур практически не имеет места. Кроме того, благодаря тонине элементарных волокон понижение эластических свойств при низких температурах происходит в значительно меньшей степени, чем в пластических массах и резине.

Характер изменения свойств текстильных материалов при повышении температуры имеет большое практическое значение. Действие повышенных температур на волокна и получаемые из них изделия имеет место для всех текстильных материалов как в процессе изготовления (окрашивание и отделка при повышенных температурах, сушка), так и особенно при их эксплуатации (стирка, глажение). Продолжительное действие повышенных температур имеет место при использовании волокон и для технических целей. Особенно большое значение имеет теплостойкость (сохранение комплекса механических свойств при повышенных температурах) для кордной нити и в ряде случаев для волокон, используемых в качестве электроизоляционных материалов.

Устойчивость волокон к действию повышенных температур характеризуют следующие показатели:

1) изменения механических свойств, в частности прочности и удлинения, при повышенных температурах: а) обратимые изменения, б) необратимые изменения;

2) химические изменения полимера (дегидратация, частичное разложение);

3) изменения внешнего вида волокна (пластическое течение, размягчение, склеивание).

Интенсивность указанных изменений зависит в основном от природы полимера и для различных типов волокон выявляется в разной степени.

Как правило, при повышении температуры разрывная прочность волокон понижается. Этот факт объясняется в основном понижением межмолекулярного взаимодействия. В большинстве случаев повышается и суммарное удлинение волокна в результате более полной релаксации макромолекул, а в ряде случаев и течения волокна. При исследовании изменений механических свойств волокон при повышении температуры необходимо делать различие между термоустойчивостью и термостойкостью волокон.

Термостойкость волокна характеризует изменения разрывной прочности и удлинения, измеряемые непосредственно при повышенных температурах и полностью исчезающие при нормальных температурах (обратимые изменения волокна).

Термоустойчивость волокна характеризует необратимые изменения этих же свойств волокна, являющиеся результатом деструкции или химического изменения полимера и определяемые после прогрева волокна и его последующего охлаждения до нормальной температуры.

Прочность волокон при повышении температуры снижается тем интенсивнее, чем меньше прочность связи между макромолекулами. Однако в некоторых случаях, благодаря суммарному влиянию факторов, действующих в различных направлениях, изменение прочности волокон из одного и того же полимера происходит не только в различной степени, но даже в различных направлениях. По данным З. А. Роговина, В. А. Каргина и В. А. Смирнова [25], это наиболее отчетливо выявляется для природных и искусственных целлюлозных волокон (табл. 24).

Таблица 24

Изменение прочности целлюлозных волокон при повышенных температурах

Волокно	Прочность волокна в г при					Удлинение в % при			
	20°	50°	75°	100°	120°	20°	75°	100°	120°
Вискозное	220	250	235	237	210	19,3	14,4	14,8	—
Медно-аммиачное	340	325	264	255	270	11,8	4,4	4,4	3,4
Хлопок	372	328	299	277	258	6,9	5,7	5,3	4,6

Как видно из данных табл. 24, при повышении температуры от 20 до 100° прочность природного целлюлозного волокна понижается на 26%, в то время как прочность вискозного волокна не только не понижается, но даже несколько повышается. Указанные исследова-

тели объясняют это явление тем, что характер изменения прочности волокна при повышении температуры определяется влиянием двух факторов: удалением влаги из волокна и повышением интенсивности теплового движения отдельных звеньев молекул. У хлопкового волокна при понижении влажности прочность волокна понижается и, следовательно, оба фактора влияют в одном направлении, обуславливая общее понижение прочности волокна. У вискозного волокна при понижении влажности прочность повышается и влияние этого фактора перекрывает, до определенной температуры, понижение прочности в результате уменьшения взаимодействия между макромолекулами при повышении температуры.

При дальнейшем повышении температуры (выше 140—150°) происходят необратимые химические изменения целлюлозных волокон вследствие частичной дегидратации элементарных звеньев, гидролитической и окислительной деструкции макромолекул, и в результате снижаются механические свойства волокон.

При отсутствии параллельно протекающих процессов гидролитической и окислительной деструкции необратимые изменения свойств искусственных целлюлозных волокон, характеризующиеся понижением степени полимеризации и прочности волокна, имеют место при прогревании волокна в течение 2 час. при 180° и выше [26]. Если одновременно с термической деструкцией протекает также и гидролитическая деструкция, то резкое понижение механических свойств вискозного волокна происходит при более низких температурах. Так, например [27], при нагревании сухого вискозного волокна в течение 24—48 час. при 170° прочность понижается на 4—6 %, а при нагревании в тех же условиях при отсутствии воздуха (в запаянной ампуле) волокна, содержащего 55 % влаги, потеря прочности достигает 50 %.

Еще более значительное понижение прочности целлюлозного волокна имеет место в случае одновременного действия при высокой температуре влаги и кислорода воздуха. При прогреве в этих условиях при 170° в течение 18 час. волокно теряет 46 % прочности, а при прогреве в течение 24 час. — полностью теряет прочность и рассыпается в порошок.

У синтетических волокон понижение прочности при повышенных температурах происходит в большей степени, чем у гидратцеллюлозных. Большинство карбоцепных волокон недостаточно термостойко и при температуре выше 80—90° деформируется, а в ряде случаев (волокно хлорин, поливинилхлоридное волокно) при этих температурах начинается разложение полимеров.

В целях уменьшения возможности разложения полимера при повышенных температурах и улучшения тем самым его термостойкости для некоторых типов карбоцепных полимеров (в частности, полимеров и сополимеров винилхлорида) рекомендуется добавлять к полимеру специальные стабилизаторы [28].

Имеются, однако, более теплостойкие карбоцепные синтетические волокна, в частности получаемые из полиакрилонитрила и сополимера нитрила акриловой кислоты с винилхлоридом. Эти во-

локна почти не деформируются при непродолжительных обработках при 150—180° и, следовательно, незначительно уступают по термостойкости гидратцеллюлозным волокнам.

В табл. 25 приведены данные В. В. Линде и А. А. Роговиной [29] об изменении прочности полиамидного волокна и вискозного шелка при повышенных температурах (время прогрева 3 мин.).

Т а б л и ц а 25

Изменение механических свойств волокон при повышенных температурах

Температура в °	Капрон				Вискозный шелк			
	при повышенной температуре		после выдерживания при нормальной температуре		при повышенной температуре		после выдерживания при нормальной температуре	
	прочность в г	удлинение в %	прочность в г	удлинение в %	прочность в г	удлинение в %	прочность в г	удлинение в %
20	2000	17,8	2000	17,8	296	23,5	296	23,5
40	1826	15,5	1967	16,0	321	18,3	275	25,8
60	1641	14,7	1955	16,7	311	15,7	297	24,4
90	1151	15,9	1962	17,4	272	13,8	296	22,2
120	1027	17,4	1965	18,0	242	13,7	297	21,7
150	525	8,4	1928	18,6	185	12,3	283	21,3

Как видно из этих данных, при 120° капроновое волокно теряет около 50 % начальной прочности, в то время как вискозное волокно теряет менее 20 %. Понижение прочности капронового волокна при кратковременном прогреве до 150° почти полностью обратимо. При понижении температуры прочность прогретого капронового волокна восстанавливается.

Все термопластичные волокна, к которым относятся синтетические и ацетатное волокна, при повышении температуры деформируются (удлиняются), что приводит к изменению формы изготовленных из них изделий. Для устранения этого существенного недостатка рекомендуется предварительно нагревать волокно при температурах, более высоких, чем те, которые могут иметь место в процессе эксплуатации или обработки изделий из этих волокон.

Глажение изделий из термопластичных волокон должно проводиться при температуре, не превышающей 100—120°. Для некоторых термопластичных волокон, обладающих более низкой температурой размягчения, глажение даже при этой температуре недопустимо.

Данные [30] о необратимых изменениях прочности различных волокон после выдерживания их в течение длительного времени при 150° (термоустойчивость) приведены на рис. 36 (определение прочности после прогрева проводилось при нормальной температуре).

Как видно из этих данных, наибольшей термоустойчивостью обладает полиэфирное волокно типа терилен. Это волокно по устойчивости к действию повышенных температур резко превосходит все

другие химические волокна, а также и природные волокна. После прогрева в течение 1000 час. при 150° это волокно необратимо теряет 50% прочности, в то время как почти все другие волокна полностью разрушаются при прогреве в тех же условиях в течение 70—336 час.

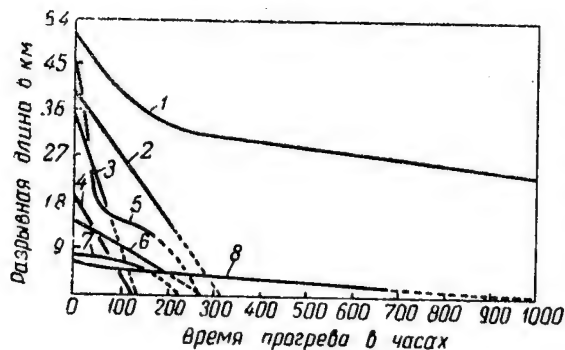


Рис. 36. Влияние времени прогрева при температуре 150° на изменение прочности волокон: 1 — терилен; 2 — орлон; 3 — натуральный шелк; 4 — хлопок; 5 — нейлон; 6 — вискозный шелк; 7 — ацетатный шелк; 8 — шерсть

Однако при непосредственном определении прочности при повышенных температурах полиэфирное волокно терилен, являющееся наиболее термоустойчивым, теряет в прочности примерно столько же, сколько и полиамидное волокно.

Эти данные дополнительно подтверждают необходимость проводить различие между термоустойчивостью и термостойкостью волокон. Оба показателя — термоустойчивость и термостойкость — имеют важное практическое значение для различных областей применения.

12. УСТОЙЧИВОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ СВЕТА И АТМОСФЕРЫ

Выяснение устойчивости волокон к действию света и атмосферы имеет большое значение при оценке практической пригодности волокон различных типов в условиях, когда имеют место длительные световые и атмосферные воздействия (действие так называемой светопогоды). Наибольшее значение этот показатель имеет для изделий широкого потребления, а также для рыболовных сетей и плащ-палаток.

Известно, что при длительных световых и атмосферных воздействиях на различные волокна происходит понижение как прочности, так и удлинения волокна. Понижение комплекса механических свойств при действии светопогоды объясняется в основном двумя факторами:

- а) изменением структуры волокна,
- б) деструкцией макромолекул.

Число систематических исследований, посвященных изучению характера и скорости изменения механических свойств волокон различных типов при действии светопогоды, невелико. Проведенные Ф. И. Садовым [31] детальные исследования изменения свойств хлопчатобумажных тканей при действии светопогоды показали, что при комбинированном действии света (в частности, ультрафиоле-

товых лучей) и атмосферы (действие влаги и кислорода воздуха) в течение 2—3 мес. прочность ткани снижается более чем на 50 %. Еще более понижается устойчивость тканей к многократным деформациям.

Некоторые синтетические волокна недостаточно устойчивы к световым и атмосферным воздействиям, и через сравнительно непродолжительное время (2—3 мес.) снижается

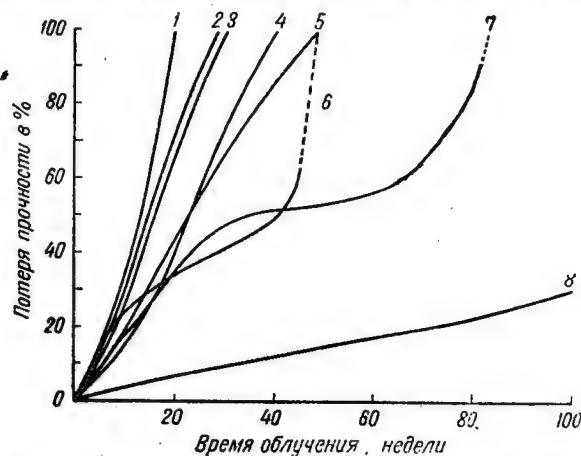


Рис. 37. Изменение прочности природных, искусственных и синтетических волокон в результате действия светопогоды:

1 — натуральный шелк; 2 — нейлон; 3 — вискозное волокно; 4 — нейлон стабилизированный; 5 — лен; 6 — хлопок; 7 — вискозный шелк упрочненный; 8 — волокно из полиакрилонитрила

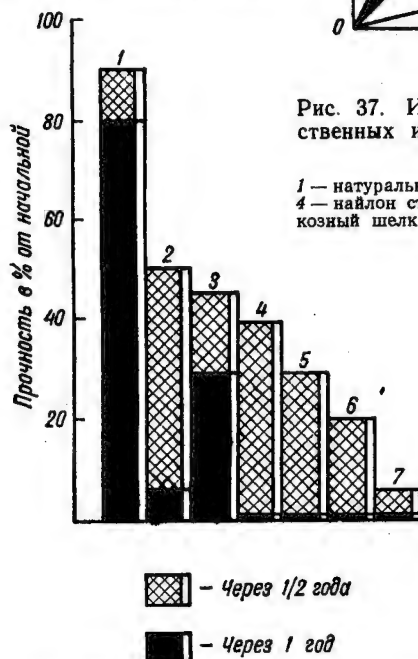


Рис. 38. Изменение прочности природных, искусственных и синтетических волокон в результате действия светопогоды:

1 — волокно из полиакрилонитрила; 2 — хлопок; 3 — волокно ПЦ; 4 — ацетатный шелк; 5 — вискозный шелк; 6 — перлон; 7 — натуральный шелк

волокно из полиакрилонитрила потеряло всего 20 % прочности.

Наименьшей устойчивостью из всех химических волокон к действию световых лучей обладают полиамидные волокна, и это

как прочность, так и удлинение волокон и изделий из них. Другие синтетические волокна (получаемые из полиакрилонитрила или из сополимера акрилонитрила с винилхлоридом) обладают высокой устойчивостью к указанным воздействиям.

На рис. 37 и 38 приведены некоторые данные, характеризующие изменение прочности различных природных и химических волокон в результате действия светопогоды. Как видно из этих данных, волокно из полиакрилонитрила наиболее устойчиво к действию светопогоды. Если после годичного действия светопогоды большинство волокон потеряло больше 90—95 % от первоначальной разрывной прочности, то

ляется их существенным недостатком. Однако светостойкость полиамидных волокон, так же как и других химических волокон, можно значительно повысить при введении в полимер, а затем и в волокно, небольшого количества различных стабилизаторов (детально см. стр. 634). Возможность значительного повышения светостойкости путем введения малых добавок необходимо всегда учитывать при определении областей применения различных волокон.

13. УСТОЙЧИВОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И МИКРООРГАНИЗМОВ

Устойчивость волокон к действию химических реагентов имеет существенное значение при выяснении возможностей использования различных волокон для технических целей, например для изготовления фильтровальных тканей и спецодежды. Устойчивость волокон к действию химических реагентов имеет определенное значение и для текстильных изделий, особенно при их стирке.

Синтетические волокна, получаемые из карбоцепных полимеров, обладают высокой устойчивостью к действию различных химических реагентов, в частности щелочей и кислот (кроме концентрированной азотной кислоты) *. Некоторые из этих волокон, однако, неустойчивы к органическим растворителям и растворяются в них или набухают.

Волокна, получаемые из гетероцепных полимеров (гидратцеллюлозные, белковые и полиамидные волокна), значительно менее устойчивы к действию кислот и щелочей. Так, например, глюкозидные связи, соединяющие элементарные звенья в макромолекуле целлюлозы, мало устойчивы к действию кислот. Поэтому все природные и искусственные целлюлозные волокна недостаточно устойчивы к действию минеральных кислот при нормальной и особенно при повышенных температурах. Амидная связь, соединяющая элементарные звенья в макромолекуле белка, мало устойчива к действию щелочей. Этим обстоятельством объясняется невысокая устойчивость белковых волокон (шерсть, шелк, казеиновое волокно) к действию щелочей.

Полиамидные волокна, состоящие из остатков не α -аминокислот, а ϵ -аминокислот, недостаточно устойчивы к действию концентрированных минеральных кислот.

Устойчивость волокон по отношению к органическим растворителям определяется в основном характером функциональных групп в макромолекуле. Чем больше число реагентов, в которых растворяется полимер, тем меньше устойчивость волокна по отношению к растворителям.

Волокна, содержащие полярные группы, устойчивы к неполярным растворителям. Так, например, целлюлоза, ацетилцеллюлоза,

* В последнее время получены карбоцепные волокна, устойчивые и к действию концентрированной азотной кислоты. Эти волокна производятся из фторсодержащих полимеров — политетрафторэтилена (волокно тефлон) и из фторсодержащих сополимеров (волокно фторлон) и являются наиболее хемостойкими из всех известных природных и химических волокон.

полиамиды устойчивы к действию бензина и других неполярных реагентов. Ацетатный шелк и большинство синтетических волокон, получаемых из карбоцепных полимеров, мало устойчивы к действию органических полярных растворителей, в частности кетонов, сложных эфиров, органических кислот.

В табл. 26 приведены данные об устойчивости различных волокон к действию кислот, щелочей и органических растворителей.

Таблица 26

Устойчивость различных волокон к действию химических реагентов

Волокно	Устойчивость к действию				
	минеральных кислот	щелочи при 20°	щелочи при 80–100°	ацетона	бензола
Хлопок	Мало устойчив	Устойчив	Мало устойчив	Устойчив	Устойчив
Шерсть	Устойчива	Нет	Нет	Устойчива	Устойчива
Вискозный шелк	Мало устойчив	Не вполне устойчив	Мало устойчив	Устойчив	Устойчив
Ацетатный шелк	То же	То же	То же	Нет	.
Белковые волокна	Устойчивы	Нет	Нет	Устойчивы	.
Хлорин	Устойчив	Устойчив	Устойчив	Нет	.
Волокно из сополимера винилхлорида и акрилонитрила	Устойчиво	Устойчиво	Устойчиво	.	Устойчиво
Полиамидное	Устойчиво только к разбавленным кислотам	.	.	Устойчиво	.
Тефлон	Устойчив	Устойчив	Устойчив	Устойчив	Устойчив
Фторлон	.	.	.	Нет	.

Устойчивость к действию микроорганизмов имеет большое значение при использовании химических волокон в условиях, при которых изделие подвержено интенсивному действию микроорганизмов (например, рыболовные снасти и сети, невода, канаты, ткани для палаток, плащ-палаток, носилок и т. д.). Природные и искусственные целлюлозные волокна мало устойчивы к действию микроорганизмов*. Различные пропитки, применяемые для устранения этого недостатка, в большинстве случаев не дают длительного и устойчивого эффекта.

В отличие от искусственных волокон, все синтетические волокна абсолютно устойчивы к действию микроорганизмов. Этим объясняется возможность и целесообразность использования этих волокон, обладающих высокой разрывной прочностью, для изготовления

* Полученные в последние годы цианэтиловые эфиры целлюлозы низкой степени замещения или поверхностно ацетилированные целлюлозные волокна обладают высокой устойчивостью к действию микроорганизмов [32].

рыболовных сетей и снастей, а также применения их для других целей, при которых устойчивость к гниению играет большую роль.

Для волокон, применяемых в изделиях широкого потребления, этот показатель имеет меньшее значение. Отметим, что ткани, получаемые из полиамидных волокон, в отличие от шерстяных тканей, не повреждаются молью.

14. УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Чем меньше удельный вес волокна и получаемых из него изделий, тем большее количество метров ткани или трикотажа может быть получено из одного и того же весового количества полимера. Изделия одних и тех же размеров, изготовленные из различных волокон, отличающихся по удельному весу, имеют различный вес, что в ряде случаев имеет большое практическое значение. Различные природные, искусственные и синтетические волокна имеют следующие значения удельного веса:

Хлопок	1,52
Вискозное	1,51—1,52
Медно-аммиачное	1,51—1,52
Ацетатное	1,32
Шерсть	1,32
Натуральный шелк	1,37
Казеиновое	1,30
Поливинилиденхлоридное	1,6 — 1,75
Волокно из сополимера винилхлорида и ви- нилацетата	1,28—1,30
Полиамидное	1,14
Полиэфирное	1,39
Полиакрилонитрильное	1,17
Полипропиленовое	0,93
Волокно из политетрафторэтилена	2,3

Как видно из этих данных, полиамидное, полиакрилонитрильное и полипропиленовое волокна обладают наиболее низким удельным весом, что является дополнительным их преимуществом *.

Приведенные выше показатели качества химических волокон имеют существенное значение при использовании этих волокон в текстильной промышленности, а в большинстве случаев и для технических целей.

При использовании волокон для изготовления высококачественных текстильных изделий большое значение имеет и ряд других показателей, которые рассматриваются ниже.

15. БЛЕСК

Вопрос о выпуске блестящего или матированного (без блеска) волокна не имеет непосредственного отношения к эксплуатационным

* Различный удельный вес волокон необходимо учитывать при сопоставлении значений разрывной прочности волокнистых материалов и расхода волокна для приготовления изделий.

свойствам получаемых изделий. Производство блестящего или матированного волокна определяется исключительно потребительским спросом. Выпуск матированного шелка не связан с заметными изменениями в условиях проведения отдельных стадий технологического процесса. Поэтому в зависимости от изменений требований потребителя заводы химических волокон могут выпускать в различном соотношении блестящий и матированный шелк.

Блеск волокна зависит от его гладкости и равномерности отражения световых лучей от его поверхности без рассеивания. Если поверхность, от которой происходит отражение лучей, негладкая или если в волокне имеются примеси, обладающие другим показателем преломления, чем полимер, из которого сформовано волокно, то происходит диффузное отражение лучей света в различных направлениях, и волокно будет матовым. На этом основано получение волокон с притушенным блеском, приближающихся по внешнему виду к натуральному шелку.

Основным производственным методом получения матированного шелка является введение в прядильный раствор небольшого количества веществ, резко отличающихся по показателю преломления от полимера. Чем больше это отличие, тем меньше количество вещества, которое должно быть добавлено для получения одного и того же матирующего эффекта. Кроме большого отличия по показателю преломления от волокна, вещество, добавляемое в прядильный раствор в качестве матирующего агента, должно удовлетворять следующим условиям:

- 1) быть химически инертным как по отношению к полимеру, так и к реагентам, применяемым при формировании волокна (растворители полимера при получении прядильного раствора, реагенты, применяемые для формирования волокна из раствора при формировании по мокрому способу);

- 2) быть по возможности монодисперсным, причем максимальный размер частиц должен быть значительно меньше диаметра отверстия фильеры;

- 3) прочно фиксироваться в волокне и не вымываться из него при последующей обработке.

Для матирования предложены различные органические и неорганические вещества. До настоящего времени почти монопольное применение получила двуокись титана (TiO_2) по следующим причинам:

- 1) двуокись титана имеет максимальный показатель преломления по сравнению с другими веществами, которые могут быть предложены в качестве матирующих веществ (см. стр. 156);

- 2) это вещество вполне устойчиво по отношению к кислотам, щелочам и органическим растворителям;

- 3) двуокись титана может быть получена практически любой степени дисперсности и достаточно однородной;

- 4) матирующий эффект, достигаемый при добавлении небольших количеств TiO_2 , вполне устойчив и сохраняется на волокне при всех последующих обработках.

Коэффициенты преломления некоторых веществ:

Воздух	1,0
Целлюлоза	1,53
Сульфат бария	1,65
Окись цинка	1,90
Сернистый цинк	2,30
Двуокись титана	2,60

В применяемой для матирования двуокиси титана частички имеют размеры меньше 2 μ , т. е. в 30—40 раз меньше диаметра отверстий фильеры. В зависимости от требуемого эффекта матирования в прядильный раствор вводится от 0,1 до 1,5% TiO_2 (от веса растворенного полимера).

Несмотря на то, что TiO_2 наиболее широко применяется в качестве матирующего агента для всех химических волокон, использование этого вещества имеет, наряду с указанными преимуществами, и ряд серьезных недостатков.

Основные недостатки, связанные с применением TiO_2 в качестве матирующего агента, заключаются в следующем:

1) повышенный износ прядильных насосиков и деталей на прядильной машине, а также на машинах, применяемых для дальнейшей переработки волокна в текстильной промышленности, что объясняется истиранием этих деталей твердыми частичками TiO_2 ;

2) понижение некоторых практически важных показателей механических свойств получаемого волокна.

Если понижение прочности матированного шелка по сравнению с прочностью блестящей нити, получаемой в тех же условиях, сравнительно невелико и не превышает 0,8—1 км разрывной длины, то понижение устойчивости матированного волокна к действию многократных деформаций проявляется в значительно большей степени. Естественно, что эксплуатационные свойства волокна соответственно понижаются.

Значительно понижается устойчивость матированных волокон к действию света. Так, например, по данным Ф. И. Садова [31], при одних и тех же условиях облучения (действие светопогоды в течение 2 мес.) прочность матированного вискозного волокна понижается на 63%, а блестящего (т. е. не матированного) волокна — всего на 33%.

Значительно более интенсивное понижение прочности при облучении имеет место и для матированных полиамидных волокон. Выцветание красителей, особенно субстантивных, нанесенных на волокно, в присутствии TiO_2 значительно увеличивается. Однако в последнее время было показано, что добавление к волокну, матированному двуокисью титана, небольших количеств соединений, содержащих катионы хрома, значительно повышает светостойкость волокна.

В качестве матирующих агентов предложены также и органические вещества (в частности, парафин и минеральные масла). Однако для получения требуемого матирующего эффекта необходимо вводить эти вещества в значительно большем количестве (до

10—15% от веса полимера), и, кроме того, при различных процессах отделки и обработки волокон эти вещества частично вымываются из волокна. В волокне остаются воздушные прослойки, что приводит к понижению его прочности. По указанным причинам метод матирования при помощи органических добавок не получил промышленного применения.

Задача нахождения новых типов матирующих веществ, обладающих такими же преимуществами, как TiO_2 , но не имеющих указанных недостатков, является очень актуальной.

16. РАВНОМЕРНОСТЬ ОКРАШИВАНИЯ

Равномерность окрашивания имеет большое значение при оценке качества волокон, используемых в текстильной промышленности. Волокно, обладающее высокими механическими свойствами, однако окрашивающееся неравномерно, не дает возможности получать изделия, удовлетворяющие эстетическим требованиям, предъявляемым к тканям и трикотажным изделиям. Поэтому равномерность окрашивания волокон является одним из важных показателей в общем комплексе требований, обеспечивающих получение высококачественных волокон и изделий.

Крашение различных природных и химических волокон представляет в большинстве случаев процесс взаимодействия молекул красителя с функциональными группами макромолекул окрашиваемого полимера. Необходимое условие для осуществления этого взаимодействия — диффузия красителя внутрь волокна. При наличии в волокнах участков с различной степенью упорядоченности макромолекул скорость диффузии красителя в отдельные участки волокна будет различна. Наиболее быстро краситель диффундирует в менее ориентированные участки волокна. При значительном увеличении времени крашения разница в количестве красителя, продиффундировавшего в различные слои волокна, уменьшается и соответственно повышаются интенсивность и равномерность окрашивания волокна. Однако в производственных условиях крашение волокна осуществляется в течение сравнительно непродолжительного времени, за которое диффузия красителя в более ориентированные и поэтому трудно доступные участки волокна не заканчивается. Это обстоятельство является в большинстве случаев причиной неравномерного окрашивания химических волокон.

Следовательно, равномерность окрашивания волокон определяется двумя факторами:

- а) равномерностью структуры волокна,
- б) скоростью диффузии красителя (при одной и той же структуре волокна).

Равномерность структуры химических волокон определяется в основном условиями формования. Поэтому проведение процесса формования в строго стандартных условиях и применение для формования прядильных растворов постоянного состава имеют важнейшее значение для получения равномерно окрашиваемого волокна.

Для всех волокон существует непосредственная связь между величиной и плотностью агрегатов макромолекул и степенью их ориентации в волокне и интенсивностью окрашивания волокна (при применении красителей одного и того же класса и проведении крашения в одних и тех же условиях). Чем больше ориентация макромолекул, тем больше взаимное насыщение полярных групп макромолекул и тем медленнее происходит окрашивание волокна.

Значительное влияние на скорость крашения и равномерность окрашивания волокна оказывают природа красителя и условия проведения процесса крашения. Имеются так называемые ровно красящие красители, у которых величина молекул или ассоциированного комплекса молекул красителя невелика и скорость диффузии красителя внутрь волокна более высокая. Поэтому при одних и тех же условиях проведения процессов крашения диффузия этих красителей внутрь волокна происходит быстрее, чем красителей других классов, благодаря чему повышается равномерность окрашивания. Однако получаемые при применении ровно красящих красителей окраски обладают пониженной устойчивостью к действию воды и к трению (стирка), что затрудняет практическое использование таких красителей.

Изменение скорости диффузии красителя в волокно и тем самым количества красителя, связанного волокном, может быть достигнуто также изменением степени ассоциации молекул красителя и их агрегативной устойчивости или изменением времени и температуры крашения, количества электролитов в красильной ванне и т. д. Эти вопросы подробно рассматриваются в специальных курсах*.

Так как при крашении имеет место взаимодействие между молекулами красителя и функциональными группами полимера, то, естественно, что для разных волокон применяются красители различных классов, различающиеся между собой по химическому строению.

Крашение большинства типов синтетических волокон представляет значительные затруднения. Как правило, эти волокна гидрофобны и слабо набухают в воде. Поэтому диффузия красителя внутрь волокна происходит медленно, и крашение производится в особых условиях, в присутствии веществ, вызывающих набухание волокон, при высокой температуре, под давлением и т. д.

Большой интерес с точки зрения повышения равномерности окраски и улучшения качества волокна представляют методы окрашивания волокна в процессе его формования. До настоящего времени, как правило, химические волокна окрашиваются в мотках или в готовых изделиях на красильных фабриках.

Крашение шелка в мотках имеет ряд недостатков, основными из которых являются:

а) понижение сортности шелка в результате обрыва элементарных волокон в процессе крашения и связанное с этим понижение перемоточной способности;

* См., например, Ф. И. Садов, М. В. Корчагин, А. И. Матецкий, Химическая технология волокнистых материалов, Гизлегпром, 1956.

б) наличие дополнительных операций, удорожающих процесс крашения (мыловка и сушка шелка);

в) повышенный расход красителя.

При изготовлении смешанных тканей из искусственного и натурального шелка или из смеси шерсти и гидратцеллюлозного штапельного волокна необходимо при окрашивании готовых изделий применять двухванное крашение, что усложняет проведение процесса и в ряде случаев приводит к понижению качества волокна. Поэтому выпуск уже окрашенного волокна значительно упрощает последующую обработку и отделку получаемых изделий и уменьшает опасность повреждения волокон при этих обработках.

Для окрашивания волокна в процессе формования могут быть применены красители, которые удовлетворяют следующим условиям:

1. Краситель должен быть устойчив к действию реагентов, как применяемых для растворения полимеров, так и используемых при формовании волокна по мокрому способу. Особенно жесткие требования предъявляются к красителям, применяемым для крашения вискозного и медно-аммиачного волокна в процессе его формования.

2. Краситель должен давать на волокне прочные окраски, устойчивые к воде, мылу, а также к различным обработкам волокна в процессе его отделки.

3. При формовании волокна из расплава краситель должен быть устойчив к действию повышенных температур (250—300°).

Для осуществления метода крашения волокон в процессе формования предложен ряд технологических схем. Наиболее целесообразны следующие варианты:

а) введение красителя в процессе растворения полимера и приготовления прядильного раствора или перед плавлением полимера;

б) введение красителя в прядильный раствор непосредственно перед поступлением его на прядильную машину.

Каждый из этих вариантов имеет свои преимущества и недостатки. При добавлении красителя непосредственно в аппарат для растворения в процессе приготовления прядильного раствора затрудняется переход к производству волокна, окрашенного в другой цвет. Весь трубопровод загрязняется красителем, и при применении другого красителя требуется промывка трубопровода прядильным раствором, что приводит к получению переходных, некондиционных партий. При применении этого метода для одновременного получения на прядильных машинах шелка, окрашенного в различные цвета, значительно усложняется коммуникация трубопроводов в цехе приготовления прядильных растворов. Этот способ введения красителя, предложенный впервые в СССР Н. А. Сыхра и разработанный в дальнейшем В. М. Бухманом, В. И. Майбородой и Ф. И. Лаврушиным, представляет, однако, большой интерес при производстве окрашенного штапельного волокна и целлофана.

Более рациональным является добавление красителя при помощи специального смешивающего насосика, сконструированного

Д. Ц. Кантером, С. Ф. Кулевником и В. С. Бурлаковым. К прядильному раствору, поступающему на прядильную машину, добавляют суспензию красителя в небольшом количестве того же раствора. При помощи смешивающего насосика суспензия красителя равномерно перемешивается с прядильным раствором. Краситель предварительно измельчают на коллоидной мельнице или на других аппаратах. Диаметр частиц измельченного красителя 0,001—0,002 мм; при такой высокой дисперсности красителя засоряемость фильера не увеличивается. Для стабилизации полученной суспензии вводят специальные стабилизаторы. Более подробно об условиях осуществления этого метода крашения применительно к вискозному волокну см. специальную монографию [33].

При этом варианте почти полностью устраняются затруднения, имеющие место при добавлении красителя в процессе растворения, так как краситель может загрязнять трубопроводы только на прядильной машине. При добавлении суспензии красителя к прядильному раствору непосредственно перед прядильной машиной можно получать в прядильном цехе одновременно целую гамму окрасок, так как смешивание красителя с прядильным раствором может происходить на каждой машине, и число цветов при окраске волокна ограничивается только возможностью последующей проводки окрашенного в различные цвета шелка в текстильных и отделочных цехах. Метод крашения химических волокон в процессе формирования введением красителя в растворитель или при помощи смешивающего насосика проверен в течение длительного времени в производственных условиях при получении окрашенного вискозного шелка. Целесообразно дальнейшее, более широкое распространение этого метода, дающего большой технико-экономический эффект, в частности, при производстве ацетатного волокна.

17. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА

При определении качества штапельного волокна, наряду с приведенными выше показателями, большинство которых сохраняет свое значение и для штапельного волокна, необходимо учитывать некоторые дополнительные показатели, определяющие условия переработки и области применения этих волокон.

Из этих показателей наибольшее значение имеет равномерность волокон по длине, характеризующаяся штапельной диаграммой, извитость волокна и наличие в волокне склеек.

Штапельная диаграмма характеризует соотношение волокон различной длины в коротких волокнах, получаемых после резки жгута. Идеальной штапельной диаграммой считается такая, при которой длина всех волокон одинакова. Для штапельного волокна, получаемого в производственных условиях, такая диаграмма пока не достигнута.

Чем равномернее распределение волокна по длине, тем легче и с меньшими потерями перерабатывается штапельное волокно.

Для штапельного волокна, применяемого для переработки в смеси с шерстью и особенно с хлопком, существенное значение имеет извитость волокна. Чем больше извитость штапельного волокна, тем больше сцепляемость его с природным волокном и тем легче осуществляется его переработка. Для определения степени извитости штапельного волокна предложен ряд методов [34].

Склейки элементарных волокон, возникающие при формировании штапельного волокна на фильерах с большим числом отверстий, являются характерным дефектом при получении штапельного волокна, особенно по мокрому способу. Переработка штапельного волокна, содержащего склейки, представляет значительные затруднения.

18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ВОЛОКНА НА ОСНОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТНОЙ НОСКИ ИЗДЕЛИЙ

Существующие лабораторные методы определения качества химических волокон, как уже указывалось выше, не дают возможности сделать достаточно обоснованные выводы о поведении этих волокон и получаемых из них изделий в реальных условиях эксплуатации. Если некоторые методы испытания (на истирание, изгиб, расщепление и т. д.) в большей или меньшей степени имитируют отдельные воздействия, которым подвергаются изделия в процессе их использования, то воспроизвести полностью все разнообразные и сложные процессы, которые имеют место в процессе эксплуатации изделий, пока не представляется возможным.

Определение областей наиболее целесообразного применения отдельных типов химических волокон, особенно для изделий широкого потребления, на основании результатов лабораторной оценки тех или иных показателей волокна может привести к необоснованным, а иногда и неправильным выводам. Поэтому основным и наиболее надежным методом характеристики свойств волокна и качества получаемых изделий в настоящее время все еще остается, как уже указывалось выше, опытная носка изделий, проводимая в строго стандартных условиях. Это мероприятие особенно необходимо при получении и практическом использовании новых типов волокон или уже известных волокон, получаемых новыми методами. В последнее время в связи с появлением большого числа новых волокон этим методам уделяется особое внимание.

Для получения надежных и обоснованных результатов необходимо проводить опытные носки в широком масштабе, с привлечением большого количества людей, правильно выбирая их профессию, и стандартизовать время носки изделий от стирки до стирки, условия стирки и ряд других показателей. Наиболее систематические и детальные исследования потребительской ценности разнообразных изделий, изготовленных из полиамидных и других химических волокон, были проведены в последние годы в Институте текстильной технологии химического волокна в ГДР Г. Берингером *.

* Результаты этих исследований изложены в ряде сообщений, опубликованных в журнале «Faserforschung u. Textiltechnik» в течение 1951—1955 гг.

Результаты этих испытаний были сопоставлены им с данными лабораторных определений отдельных показателей химических волокон.

Так, например, Берингер исследовал носкость мужских рубашек, изготовленных из вискозного штапельного волокна, сформованного на обычной трехкомпонентной ванне и по двухванному способу в воронке, а также рубашек, изготовленных из хлопчатобумажной ткани и из перлона [35]. Рубашки носились в течение трех дней, затем проводилась стирка в стандартных условиях и повторная носка. Опытная носка проводилась в течение длительного времени до полного разрушения этих изделий. Рубашки, изготовленные из различных волокон, выдерживали от 40 до 114 периодов носки и стирки, т. е. от 120 до 342 дней.

Определение результатов носки проводилось по специально разработанной шкале — по степени поврежденности (Schadenswert) испытываемых изделий. Каждый тип повреждения материала оценивался определенным числом баллов:

Образование ворса	1
Образование дыры	5
Истирание	5
Повреждение и смена манжет у рубашки	10
Истирание и смена воротничка	10
Разрушение рубашки	50

Согласно полученным данным, большое влияние на носкость изделий оказывает не только характер волокна, но и состав реагентов, применяемых для препарации, а также структура изготовленных из этого волокна тканей, в частности их плотность, и остаточные напряжения, которые появляются при вытягивании тканей, например на сушильно-ширильной машине. Наличие внутренних напряжений в ткани значительно снижает ее носкость. Характерно, что носкость рубашек из перлонового штапельного волокна не превышала носкости рубашек, изготовленных из вискозного штапельного волокна лучших сортов. Этот, на первый взгляд неожиданный, факт Берингер объясняет значительно меньшей светостойкостью перлонового волокна по сравнению с вискозным и соответственно большим снижением прочности перлонового волокна в процессе эксплуатации. Указанный вывод подтверждается тем фактом, что в верхней рубашке из перлонового волокна после определенного периода носки верхняя часть рубашки теряет 60 % прочности, а нижняя часть, не подвергавшаяся действию света, — всего 20 %. Кроме того, на рубашках из перлонового шелка через несколько дней носки появляются узелки, которые ухудшают внешний вид изделий и дополнительно снижают их носкость.

Подобные испытания были проведены для дамских чулок, полученных из перлонового волокна различной степени вытягивания [36]. Было показано, что если степень вытягивания превышает 250—300 %, то носкость чулок понижается и одновременно увеличивается число затяжек на чулках в процессе их носки. Аналогичные данные о связи между степенью вытягивания волокна и носкостью получаемых изделий были получены для полиэфирных и ацетилцеллюлозных

ных волокон [37]. Влияние степени вытягивания на изменение свойств волокон может быть схематически характеризовано кривыми, приведенными на рис. 39.

Эти результаты являются дополнительной иллюстрацией положения о том, что увеличение прочности волокна выше определенного оптимума не улучшает, а ухудшает потребительскую ценность изделий.

Повышение до известного предела крутки вискозного и перлонового шелка увеличивает носкость изготавливаемых из этих волокон чулок.

Суммируя полученные результаты, Берингер приходит к выводу [38], что данные всех лабораторных статических методов определения качества волокна не совпадают с результатами опытных носок. Не существует непо-

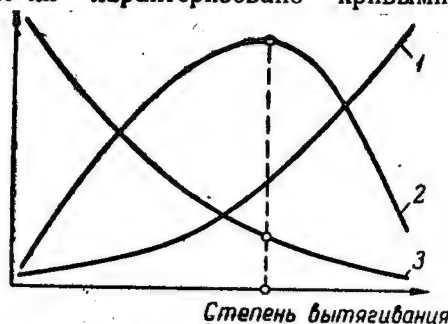


Рис. 39. Влияние степени вытягивания волокон на изменение их свойств: 1 — прочность; 2 — эластическая работа; 3 — удлинение (кружок показывает оптимум соответствующего свойства)



Рис. 40. Аппарат для определения расщепляемости волокон при динамических воздействиях

Динамические методы, используемые для характеристики качества волокна, например определение числа изгибов, выдерживае-

средственной связи между разрывной прочностью волокон и их удлинением и носкостью изделий, изготавливаемых из этих волокон. Даже между величиной эластического удлинения волокна и носкостью в ряде случаев нет прямой зависимости. Определение степени набухания или растворимости гидратцеллюлозного волокна в 6 или 10%-ном растворе NaOH также не дает возможности установить связь между этими показателями и носкостью изделий. Увеличение степени полимеризации вискозного штапельного волокна с 200 до 300 обуславливает при прочих равных условиях повышение носкости изделий: дальнейшее повышение степени полимеризации с 300 до 500 практически не влияет на носкость.

Свойства и области применения различных типов

Волокно	Степень полимеризации	Механические свойства волокна					усталостная прочность
		разрывная длина в сухом состоянии в км	разрывная длина в мокром состоянии в км	общее удлинение в сухом состоянии в %	общее удлинение в мокром состоянии в %	полностью обратимое удлинение в %	
1. Хлопок	3000—5000	27—36	30—40	7—9	8—10	1,5	—
2. Шерсть	—	10,8—13,5	7—10	25—35	30—50	4—6	Значительно выше, чем к п. 1 и 3
3. Натуральный шелк	—	27—31,5	22—26	18—24	20—28	2—3	Выше, чем к п. 1
4. Вискозный шелк обычный	300—350	14,5—19,8	6—8	20—30	25—35	1,5—1,7	Такая же, как к п. 1
5. Вискозный шелк высокопрочный	400—450	27—45	16—20	10—16	14—20	1,5—1,7	Такая же, как к п. 4, или ниже
6. Медно-аммиачный шелк	300—400	14,5—19,8	7—10	10—16	16—22	1,5—1,7	Такая же, как к п. 4
7. Ацетатный шелк	300—400	10,8—13,5	5,8—7,2	22—30	28—35	2	Выше, чем к п. 1 и 4
8. Белковые искусственные волокна	—	7,2—9	2,7—3,6	30—50	80—100	3—4	—
9. Полиамидные волокна (капрон, пайлон, анид)	100—200	45—70	40,5—65	20—25	22—28	6—8	Наиболее высокая (выше, чем к п. 2)
10. Хлорин	800—1000	18—25,2	18—24	20—24	20—24	—	Высокая
11. Полиэфирное волокно (терилен, лавсан)	100—150	40—55	40—55	20—25	20—25	8	—
12. Волокно из сополимера винилхлорида и винилиденхлорида	—	16,2—22,5	16,2—22,5	20—30	20—30	8	—
13. Полиакрилонитрильное волокно	1000—2000	32—39	32—39	13—22	18—22	6	Такая же, как к п. 9
14. Волокно из политетрафторэтилена	—	12—15	10—15	—	—	—	—

Таблица 27

природных, искусственных и синтетических волокон

Гигроскопичность при 65%-ной относительной влажности в %	Удельный вес	Устойчивость к действию			Теплопроводность	Применение				
		минеральных кислот	щелочей	органических растворителей		для изделий широкого потребления (тканей, трикотажа)	для корда	для электроизоляции	для рыболовных сетей, снастей и др.	для фильтровальных тканей
6	1,52	Невысокая	Невысокая	Высокая	Высокая	Да	Да	Нет	Да	Да
14	1,32	Высокая	Низкая	"	Низкая	"	Нет	"	Нет	Нет
11	1,37	"	"	"	"	"	"	Да	"	"
13	1,51—1,52	Невысокая	Невысокая	"	Высокая	"	"	Нет	"	"
12	1,52	"	"	"	"	"	Да	"	"	"
13	1,51	"	"	"	"	"	Нет	"	"	"
6—8	1,32	"	"	"	Ниже, чем к пп. 1 и 4	"	"	Да	"	"
13	1,30	Высокая	Низкая	"	Низкая	"	"	Нет	"	"
3,8—4	1,14	Высокая (кроме концентрированных кислот)	Высокая	Высокая (кроме крезола)	"	"	Да	Да	Да	Да
0	1,6	Высокая	"	Невысокая	—	"	Нет	"	"	"
0	1,3	"	"	Высокая	Низкая	Да (одежные ткани)	Да	"	"	"
0	1,6—1,75	"	"	"	"	Да	Нет	—	"	"
0,1	1,17	"	"	Сравнительно высокая	"	"	—	Да	"	"
0	2,3	Очень высокая	Очень высокая	Очень высокая	—	Нет	Нет	Нет	Нет	"

мых волокном, дают в ряде случаев большее совпадение с результатами опытных носок.

Наилучшее соответствие между результатами опытных носок мужских рубашек и данными лабораторных испытаний качества волокна было достигнуто при применении разработанной Берингером новой методики определения расщепляемости волокон при различных динамических воздействиях. Этот метод основан на периодическом действии воды на волокна, закрепленные под натяжением $2,5 \text{ кг/мм}^2$ в рамке, установленной во вращающемся колесе (рис. 40) (это действие аналогично воздействиям на волокна при стирке во вращающемся барабане). При таком воздействии происходит расщепление волокна на фибриллы, что и приводит к соответствующему понижению прочности. Определяется изменение прочности волокна в зависимости от числа ударов струи во вращающуюся рамку, в которой закреплены волокна.

Чем больше потеря прочности волокна при одном и том же числе ударов струи, тем меньше носкость получаемых изделий. При определении этого показателя имитируются динамические воздействия, имеющие место в процессе эксплуатации, в частности устойчивость волокна к удару и к изгибам.

Дальнейшее систематическое исследование взаимосвязи между устойчивостью волокон к расщеплению и другими лабораторными показателями качества волокна, с одной стороны, и носкостью изделий, с другой, может дать интересные и практически важные результаты для более обоснованной и всесторонней характеристики свойств волокон.

На стр. 164—165 приводятся суммарные данные о свойствах и областях применения различных химических волокон (табл. 27).

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Mescheels, *Melliand Textilber.*, 36, № 11, 1129 (1955).
2. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, В. И. Елинек, сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», изд. АН СССР, 1949, стр. 375.
3. H. Mark, *Melliand Textilber.*, 10, 625 (1929).
4. De-Boer, *Trans. Far. Soc.*, 32, 10 (1935).
5. З. А. Зазулина, З. А. Роговин, «Коллоидный журнал», 17, № 5, 143 (1955).
6. P. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, 1949, p. 204.
7. З. А. Роговин, Е. М. Лев, «Текстильная промышленность», № 11—12, 45 (1945).
8. А. И. Меос, В. Вишнякова, Е. А. Меос, В. Берестнев, «Текстильная промышленность», № 1 (1949).
9. I. Allen, *J. Text. Inst.*, 44, № 8, 236 (1953).
10. H. Sommer, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 7, № 1 (1956).
11. G. Susisch, E. Vadaba, *Text. Res. J.*, XXV, № 10, 871 (1955).
12. Quig, Dennison, *Ind. Eng. Ch.*, 44, 2176 (1952).
13. E. Pieper, Reyon, *Zellwolle*, № 4, 176 (1953).
14. A. Springer, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 2, 76 (1955).
15. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, *ЖТФ*, 9, 1949 (1939).
16. Г. Н. Кукин и др., *Учение о волокнистых материалах*, Гизлегпром, 1949, стр. 139.

17. E. Elöd, H. Hobze, W. Graeser, Reyon, Zellwolle, № 1, 7 (1955).
18. Н. В. Михайлов, Е. Н. Лев, «Текстильная промышленность», № 11, 25 (1950).
19. H. Böhrringer, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien» Stuttgart, 1953, S. 1135.
20. British Rayon Silk J., XXXI, № 370, 50 (1955).
21. E. Pieper, Text. Praxis, 7, № 8, 608 (1952); H. Kramer, Reyon, Zellwolle, № 5, 309 (1955).
22. H. Kramer, Text. Praxis, 10, № 8, 758 (1955).
23. R. Moncrieff, Artificial Fibres, London, 1954.
24. S. Tachikawa, Rayon a. Synthetic Textiles, 32, № 3, 31 (1951); 32, № 11, 34 (1951).
25. З. А. Роговин, В. А. Каргин, В. А. Смирнов, «Текстильная промышленность», № 3 (1941).
26. Т. А. Финкельштейн, З. А. Роговин, В. А. Каргин, «Текстильная промышленность», № 8 (1950).
27. Walker, Bass, Roseveare, Ind. Eng. Ch., № 1, 133 (1947).
28. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, «Текстильная промышленность», № 7 (1956).
29. В. В. Линде, А. А. Роговина, «Текстильная промышленность», № 12 (1950).
30. Ridge, J. Text. Inst., 44, 58 (1953).
31. Ф. И. Садов, Действие света и атмосферных условий на хлопчатобумажные ткани, Гизлегпром, 1945.
32. З. А. Роговин, ст. в сб. «Успехи химии и технологии полимеров», вып. 2, Госхимиздат, 1957.
33. Д. Ц. Кантер, Окрашивание искусственных волокон в массе, Гизлегпром, 1941.
34. А. Н. Соловьев, Г. Н. Кукин, Текстильное материаловедение, Гизлегпром, 1955.
35. H. Böhrringer, H. Bolland, Faserforsch. u. Textiltechnik, 5, № 3, 91 (1954).
36. H. Böhrringer, H. Bolland, Faserforsch. u. Textiltechnik, 5, № 5, 193 (1954).
37. H. Böhrringer, Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, № 7, 317 (1955).
38. H. Böhrringer, Faserforsch. u. Textiltechnik, 5, № 6, 243 (1954); см. также H. Böhrringer, Kunstseide u. Zellwolle, № 8 (1948); H. Böhrringer, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 1154—57; H. Böhrringer, Textile Gebrauchswertprüfung, Akademie-Verlag, 1955.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ
**МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА
ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН**

Глава VII

ЦЕЛЛЮЛОЗА КАК ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН

Исходным материалом для получения большинства искусственных волокон (вискозное, медно-аммиачное, ацетатное волокна) является целлюлоза. Переработкой целлюлозы получается свыше 99% всех искусственных волокон. Качество исходной целлюлозы имеет важнейшее значение для обеспечения нормального технологического процесса получения искусственного волокна.

Целлюлоза, весьма распространенная в различных растительных материалах, никогда, однако, не содержится в них в чистом виде. Наряду с целлюлозой, растительные материалы всегда содержат и другие компоненты: пентозаны, пектиновые вещества и другие полисахариды, лигнин, жиры и воска, причем состав и количество этих компонентов в разных растительных материалах значительно отличаются.

Возможность и целесообразность использования растительных материалов для выделения целлюлозы, применяемой для производства искусственного волокна, определяют два основных фактора:

- 1) содержание целлюлозы в растительном сырье и условия ее отделения от других компонентов;
- 2) доступность исходного сырья и целесообразность использования его для выделения целлюлозы с народнохозяйственной и технико-экономической точки зрения.

Из большого числа растительных материалов практическое значение для выделения целлюлозы получили хлопковый пух и древесина.

В последнее время в ряде стран для получения искусственных волокон начинают использовать целлюлозу, выделяемую из тростника.

Известное практическое применение для этой цели могут получить различные сельскохозяйственные отходы (солома, стебли кукурузы и т. д.), имеющиеся в нашей стране практически в неограниченных количествах.

Морфологическая структура растительного материала, состав и количество нецеллюлозных веществ, находящихся в этом материале, характер связи их с целлюлозой в растительной клетке определяют условия выделения целлюлозы из различных растительных материалов.

В табл. 28 приведены данные о содержании целлюлозы и других компонентов в различных растительных материалах.

Таблица 28

Состав различных растительных материалов

Растительный материал	Содержание компонентов в %						
	целлюлоза	пентозаны	пектиновые вещества	белковые вещества	жиры и воска	лигнин	зола
Хлопковый пух	90—91	1,5—2	2	1,5—2	0,5—1	2—3	1,0
Древесина хвойная . . .	50—58	11	1	0,5—0,8	1—2	26—28	0,25—0,5
Древесина лиственная . .	52—54	25	1,5—2	0,5—0,8	1—2	17	0,25
Солома	40—42	25—30	2—3	—	2—2,5	22—24	5—7

Как видно из этих данных, из всех растительных материалов, используемых для выделения целлюлозы, больше всего целлюлозы содержится в хлопковом пухе.

Характер и количество примесей в хлопке и в древесине различны. В древесине и в сельскохозяйственных отходах содержится 25—30 % лигнина, и это обуславливает необходимость применения жестких методов обработки для выделения целлюлозы из этих материалов. В волокнах самого хлопкового пуха лигнина нет; наличие небольших количеств лигнина в хлопковом пухе объясняется наличием примесей — кусочков шелухи, семян и др. Количество пентозанов в хлопковом пухе невелико — около 2 %, т. е. в 5—10 раз меньше, чем в древесине. В хлопковом пухе содержится до 2 % белковых веществ, в древесине их значительно меньше.

Волокна хлопкового пуха и древесины различаются как по расположению компонентов в клеточной стенке, так и по характеру их связи с целлюлозой. В хлопковом волокне имеется канал, благодаря чему облегчается диффузия реагентов внутрь волокна при различных процессах обработки и этерификации. В волокне древесины такого канала нет.

Цель операций, применяемых для выделения и очистки целлюлозы, заключается в максимально возможном отделении целлюлозы от примесей (спутников), имеющих в волокне, в повышении реакционной способности целлюлозы и растворимости получаемых эфиров. Это осуществляется путем разрушения морфологической структуры волокна (удаление мало реакционноспособной первичной клеточной стенки), а также разрыва прочных связей (химических, а частично и водородных), которые образуются в процессе биохимического синтеза между отдельными макромолекулами

или фибриллами целлюлозы и между целлюлозой и другими компонентами клеточной стенки.

Условия выделения целлюлозы из различных растительных материалов различаются как по характеру применяемых реагентов, так и по аппаратурному и технологическому оформлению процесса.

1. ХЛОПКОВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Хлопковая целлюлоза получается из коротких волокон семян хлопчатника, так называемого хлопкового пуха, который не может найти непосредственного применения в текстильной промышленности.

Хлопок собирают из раскрывшихся коробочек хлопчатника (рис. 41) в виде хлопка-сырца, представляющего собой семена, покрытые волокном.

В хлопке-сырце содержится 28—33% волокна различной длины и 67—72% семян. Отделение волокна от семян производится на хлопкоочистительных заводах при помощи специальных машин, так называемых волокноотделителей. При этой обработке с семян хлопчатника снимают длинное хлопковое волокно (длина волокна от 20 до 35 мм), которое используется для переработки в текстильной промышленности. Оставшиеся на семенах более короткие волокна хлопка снимаются с них путем дополнительной обработки на машинах, называемых пухоотделителями [1].

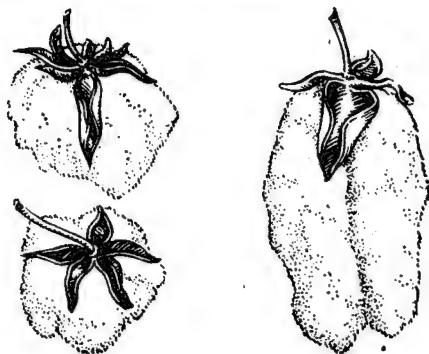


Рис. 41. Раскрывшиеся коробочки хлопчатника

На пухоотделителях снимаются волокна длиной от 8 до 22 мм. Для более полного отделения волокон от семян этот процесс повторяют последовательно 2—3 раза. Общее количество волокна, снимаемого при отделении пуха, составляет 3,5—8% от веса семян, т. е. 10—25% от веса хлопкового волокна на семенах. При каждом следующем съеме длина волокна пуха уменьшается, и после трехкратной обработки на семенах остаются наиболее короткие волокна, длиной меньше 8 мм, так называемый подпушек. Эти волокна также могут быть использованы для химической переработки, однако задача рационального и экономичного отделения подпушка от семян до настоящего времени не вполне разрешена.

Основными показателями, определяющими пригодность хлопкового пуха для химической переработки и, в частности, для получения ацетилцеллюлозы и медно-аммиачного раствора целлюлозы, являются зрелость и засоренность. От зрелости волокна зависит соотношение компонентов в хлопковом волокне.

Для определения зрелости хлопкового волокна предложены различные методы. Наибольшее практическое применение получил микрохимический способ определения зрелости, разработанный А. П. Закощиковым [2]. Этот метод основывается на том, что волокна хлопка-сырца различной зрелости (т. е. содержащие различные количества целлюлозы) после набухания в растворе щелочи и последующего высушивания имеют различную форму.

Кроме того, при различной толщине целлюлозной стенки волокна, т. е. при различной его зрелости, изменяется интенсивность окрашивания мерсеризованного волокна субстантивными красителями, в частности конго красным.

Зрелость волокна определяют количественно, путем исследования его под микроскопом после обработки щелочью и окрашивания.

Чем больше зрелость волокна, тем выше содержание в нем целлюлозы и тем легче и быстрее может быть осуществлен процесс химической очистки хлопкового пуха.

Снимаемый с семян хлопчатника хлопковый пух разделяется на ряд сортов в зависимости от зрелости волокна. Для химической переработки наиболее пригодны первые сорта — со зрелостью не ниже 85 %.

Снимаемое с семени волокно не может быть непосредственно использовано для химической переработки. Это волокно почти не смачивается, и, следовательно, диффузия реагентов в процессе этерификации волокна или его растворения крайне затруднена. Кроме того, в хлопковом пухе содержится сравнительно большое количество примесей, наличие которых понижает качество получаемых эфиров целлюлозы.

В процессе очистки хлопкового пуха, так же как и других целлюлозных материалов, используемых для химической переработки, должны быть решены следующие задачи:

- 1) значительное повышение реакционной способности целлюлозы и растворимости получаемых из нее эфиров путем разрушения морфологической структуры (разрушение и удаление первичной клеточной стенки, обладающей низкой реакционной способностью);
- 2) максимально возможное удаление примесей;
- 3) понижение степени полимеризации в соответствии с требованиями отдельных отраслей промышленности, перерабатывающих целлюлозу в искусственное волокно, пленку, лаки и т. д.

Процесс химической очистки хлопкового пуха состоит из двух основных операций:

- 1) обработка волокна разбавленным раствором щелочи при повышенной температуре, обычно под давлением (процесс отварки);
- 2) отбелка волокна растворами гипохлорита, перекиси натрия или другими окислителями.

При очистке хлопкового пуха предварительной операцией является разрыхление волокна и отделение механических примесей и пыли. После механической очистки разрыхленное волокно поступает на отварку. Отварка производится нагреванием с 2—4 %-ным раствором едкого натра при температуре 130—160° при давлении

3—7 ат. Время отварки изменяется в зависимости от требующейся степени полимеризации целлюлозы в волокне и составляет от 4 до 6 час., а общая продолжительность оборота варочного котла, включая загрузку и выгрузку, — от 9,5 до 14,5 час. Отварка производится в варочных котлах вертикального или шарового типа. В котел загружается 500—2500 кг волокна, модуль ванны 5—7,5. На некоторых заводах модуль ванны увеличивается до 12 и даже до 16.

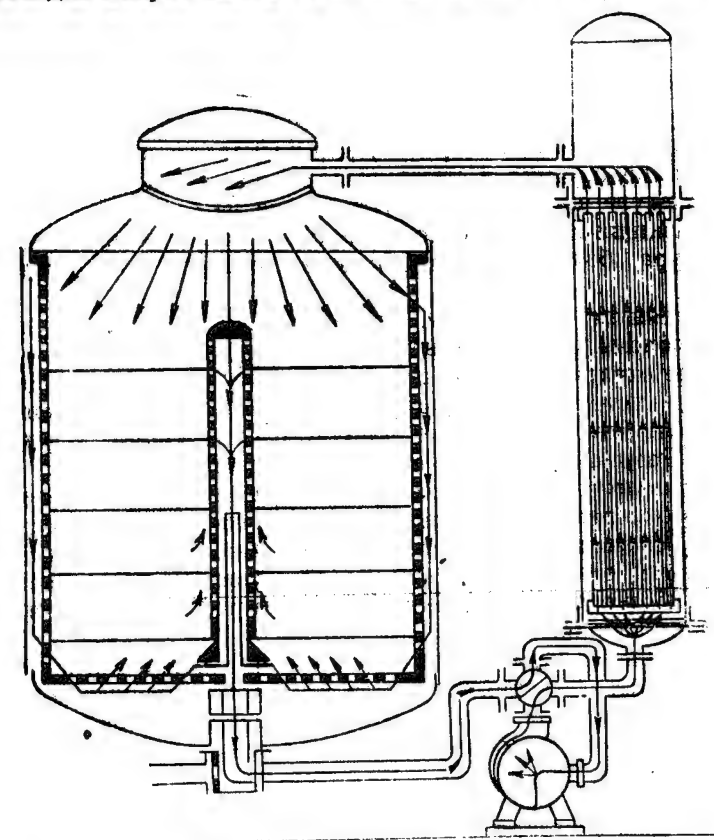


Рис. 42. Схема циркуляции щелочи в варочном котле

Для повышения равномерности отварки производится непрерывная циркуляция щелочи, причем в большинстве случаев для поддержания требующейся температуры раствор щелочи пропускается через подогреватель. На рис. 42 приведена схема циркуляции щелочи в одном из типов вертикальных варочных котлов, применяемых для отварки хлопкового пуха.

В процессе обработки волокна разбавленными растворами щелочи при повышенной температуре выполняются основные задачи, которые должны быть достигнуты при очистке хлопкового волокна.

При обработке щелочью, особенно при температурах выше 140° , происходит более или менее полное разрушение морфологической структуры волокна. Одновременно удаляется основное количество примесей (жиры и воска, пектиновые и белковые вещества). Белковые вещества разрушаются, а низкомолекулярные продукты их распада переходят в раствор. Растворяются в щелочи пектиновые вещества и пентозаны, величина макромолекул которых сравнительно невелика (степень полимеризации 150—250). Жиры омыляются, а воска, представляющие собой в основном высшие спирты (цетиловый $C_{26}H_{53}OH$, монтаниловый $C_{28}H_{57}OH$, госсипиловый $C_{30}H_{61}OH$ и др.), эмульгируются и удаляются с волокна.

В результате действия разбавленных растворов щелочи при повышенной температуре в присутствии кислорода воздуха происходит окисление целлюлозы и частичный разрыв глюкозидных связей в макромолекуле целлюлозы, в результате чего понижается степень полимеризации. Этот процесс протекает тем интенсивнее, чем выше температура, больше время обработки и выше концентрация щелочи.

Изменяя эти параметры, можно изменять степень полимеризации целлюлозы и получаемых из нее эфиров.

После отварки хлопковый пух подвергается отбелке. Цель этого процесса — устранение сероватой окраски, которую сохраняет волокно после отварки, а также дополнительное удаление примесей из волокна. Разрушение пигментов, обуславливающих окраску волокна, наиболее целесообразно производить действием окислителей. В результате окисления красящие вещества хлопка переходят в растворимое состояние и удаляются с волокна. Для отбелки волокна применяются относительно мягко действующие окислители, из которых наиболее доступны соли хлорноватистой кислоты, в частности гипохлорит натрия.

В последнее время начинают применять более мягко действующие окислители — перекись водорода и особенно хлорит.

В табл. 29 приведены данные о содержании примесей в хлопковом пухе после щелочной варки и отбелки.

Таблица 29
Изменение состава хлопкового волокна при щелочной варке и отбелке

Компоненты	Содержание компонентов (в % от веса волокна) в хлопковом пухе		
	сырце	после варки	после варки и отбелки
Целлюлоза	91	98—98,5	99—99,5
Белковые вещества	1,2	0,14	0,08
Воска и жиры	0,8	0,35	0,15—0,20
Пектиновые вещества и пентозаны	3	1—1,2	0,8—1
Зола	1,5	0,5	0,15—0,30
Засоренность	2,7	0,4	0,25
Прозрачность растворов волокна в серной кислоте в %	—	88	95—98

При отбелке волокна происходит также дополнительное понижение степени полимеризации целлюлозы. Это понижение тем значительнее, чем выше температура отбелки и концентрация окислителя в растворе и чем больше продолжительность отбелки. Значительное влияние на интенсивность окисления и на снижение степени полимеризации целлюлозы имеет рН среды при отбелке. При отбелке гипохлоритом максимальное понижение степени полимеризации целлюлозы имеет место при рН=7,0 [3].

Получения хлопковой целлюлозы требующейся степени полимеризации можно достигнуть изменением условий как отварки, так и отбелки. Более целесообразно регулировать степень полимеризации целлюлозы изменением параметров процесса отварки, так как в этих условиях понижение степени полимеризации происходит более равномерно.

Отбелка волокна производится в следующих условиях: модуль 30, содержание активного хлора 0,5—0,8 г/л, продолжительность 1—1,5 час., температура 20—25°, среда слабощелочная при рН=8,5 + 10,0.

По окончании отбелки волокнистую массу промывают водой в течение 15—30 мин., обрабатывают разбавленной серной или соляной кислотой (0,3—0,5 г/л) при 20° в течение 15—30 мин. для разложения остатков гипохлорита, удержанных волокном, снова промывают, а затем выгружают из аппарата. Общая продолжительность всего цикла — отбелка, промывка, кислотка и промывка — 3—6 час. Отбеленное и промытое волокно отжимается от избытка влаги в центрифуге или на вакуум-фильтре и высушивается в сушилке до влажности 3—5% *.

Из 1 т хлопкового пуха после химической очистки получают 0,7—0,8 т хлопковой целлюлозы, пригодной для химической переработки. В табл. 30 приведены технические условия на хлопковую целлюлозу, применяемую для получения эфиров целлюлозы.

Получаемая из хлопкового пуха целлюлоза может быть использована для производства искусственных волокон всех типов. В Советском Союзе посевная площадь под хлопчатником и урожайность хлопка непрерывно увеличиваются. Соответственно увеличивается количество коротковолокнистого хлопка (пуха), который может быть использован для химической переработки и, в частности, для производства искусственных волокон.

Для получения искусственных волокон целесообразно применять хлопковую целлюлозу в тех случаях, когда в процессе растворения или этерификации целлюлозы не происходит удаления низкомолекулярных фракций полисахаридов, находящихся в исходной целлюлозе (получение ацетилцеллюлозы для ацетатного шелка, а также медно-аммиачного волокна), или когда необходимо получать волокна, обладающие более высокими механическими свой-

* Подробные данные о технологии и аппаратуре процессов производства хлопковой целлюлозы см. А. П. Закощиков, В. К. Постников, Хлопковая целлюлоза, Оборонгиз, 1941; А. П. Закощиков, Нитроцеллюлоза, Оборонгиз, 1950.

ствами. Полидисперсность и, в частности, содержание низкомолекулярных фракций в хлопковой целлюлозе меньше, чем в производимой в настоящее время древесной целлюлозе. Это обстоятельство обуславливает повышенную прочность, особенно в мокром состоянии, искусственных волокон, получаемых из хлопковой целлюлозы, по сравнению с волокнами, вырабатываемыми в тех же условиях из древесной целлюлозы. Более низкое содержание низкомолекулярных фракций в хлопковой целлюлозе имеет особенно большое значение при производстве высокопрочного вискозного волокна. При одних и тех же условиях формования и вытягивания вискозная кордная нить, получаемая из хлопковой целлюлозы, обладает несколько более высокой прочностью и значительно более высокими эксплуатационными свойствами (в частности, усталостная прочность и устойчивость к многократным деформациям), чем кордная нить, сформованная из древесной целлюлозы.

Таблица 30

Технические условия на хлопковую целлюлозу

Показатель	Норма
Внешний вид	Рыхлая масса, полное отсутствие уплотненных комков или прядей
Чистота	Отсутствие видимых простым глазом посторонних включений, например остатков хлопковой шелухи, корбочек и т. п.
Цвет	Чисто-белый
Вязкость	Различная, в зависимости от марки продукта
Влажность	Не более 10%
Содержание α -целлюлозы	Не менее 98%
Смачиваемость	1,35 см
Содержание нерастворимого в серной кислоте остатка	Не более 0,3%
Зольность	" 0,2%
Прозрачность раствора в серной кислоте	Норма не устанавливается

Однако переработка хлопковой целлюлозы в производстве вискозного волокна сложнее, чем переработка древесной целлюлозы. Вследствие более высокой ориентации макромолекул в волокне хлопковая целлюлоза обладает меньшей реакционной способностью к вискозообразованию, чем древесная целлюлоза. При одних и тех же условиях получения ксантогенат целлюлозы из хлопковой целлюлозы хуже растворим, чем ксантогенат из древесной целлюлозы. Поэтому вискозные растворы из хлопковой целлюлозы фильтруются хуже. Для устранения этого существенного недостатка рекомендуется применять хлопковую целлюлозу с длиной волокна до 2—3 мм (волокно дополнительно измельчается), повышать реак-

ционную способность хлопковой целлюлозы к вискозобразованию специальными кислотными обработками (см. стр. 213), а также увеличивать концентрацию щелочи в процессе мерсеризации [4].

2. ДРЕВЕСНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Древесная целлюлоза, т. е. целлюлоза, выделяемая из древесины, является основным видом исходного материала для получения вискозного волокна. Большие ресурсы древесины в Советском Союзе, сравнительно высокое содержание целлюлозы в древесине и возможность выделения целлюлозы требующейся степени полимеризации и достаточно высокой чистоты обуславливают технико-экономическую целесообразность использования древесины как основного вида сырья для выделения целлюлозы, пригодной для производства искусственного волокна.

Условия выделения целлюлозы из древесины значительно отличаются от условий химической очистки хлопкового пуха.

Для выделения из древесины 1 т целлюлозы необходимо удалить около 1 т примесей. Этот факт обуславливает применение более жестких методов обработки, чем это имеет место при очистке хлопкового пуха.

Для выделения целлюлозы принципиально может быть использован любой вид древесины, однако практически для этой цели пока применяется преимущественно хвойная древесина. Это обстоятельство объясняется тем, что в хвойной древесине содержится меньшее количество пентозанов, трудно удаляемых в процессе варки.

Данные о составе хвойной и лиственной древесины приведены в табл. 31.

Таблица 31

Химический состав древесины различных пород

Компоненты	Содержание компонентов (в % от веса древесины) в древесине	
	хвойной	лиственной
Целлюлоза	42—43	38,5—43,5
Гексозаны	11,8—12,3	4,0—4,8
Пентозаны	11—11,3	24—26
Пектиновые вещества	1,1—1,2	1,6—1,8
Связанная уксусная кислота	1,4	2,3—4,6
Лигнин	27—28,5	18—22,5
Белковые вещества	0,7—0,8	0,6—1
Жиры, воска, смолы	2—3,5	1,8—3,2
Зола	0,4—0,5	0,3—1

Как видно из данных табл. 31, лиственная древесина содержит вдвое больше пентозанов и меньше лигнина, чем хвойная.

Отделение целлюлозы от связанных с ней полисахаридов крайне затруднительно. Состав смешанных макромолекул полисахаридов

ридов определяется специфическими условиями биохимического синтеза и для различных пород древесины может быть различен.

Из двух основных видов хвойной древесины для выделения целлюлозы, применяемой для химической переработки, используется преимущественно древесина ели. Это объясняется повышенным содержанием смол в древесине сосны. Удаление смол при выделении целлюлозы по сульфитному методу представляет существенные затруднения.

Кроме целлюлозы, в состав древесины входят другие полисахариды (пентозаны и гексозаны) и лигнин. Наиболее трудно отделить целлюлозу от значительных количеств лигнина, находящихся в древесине (20—30% от веса древесины), так как лигнин или, по крайней мере, часть молекул лигнина, по-видимому, химически связана с целлюлозой*.

Методы выделения целлюлозы из древесины основываются на обработке древесины различными реагентами, при действии которых происходит разрушение связи между лигнином и целлюлозой и растворение лигнина. Природный лигнин, находящийся в древесине, — активное вещество, легко взаимодействующее с различными реагентами. Химическая связь между функциональными группами лигнина и гидроксильными группами макромолекул целлюлозы мало устойчива и разрывается при действии различных реагентов, в частности кислот и щелочей. Продукты превращения лигнина (окисления, нитрации, хлорирования), а также взаимодействия его с сернистой кислотой или ее солями и со щелочами легко растворяются в разбавленной щелочи или даже в воде. Эти возможности перевода лигнина в растворимое состояние и используются при выделении целлюлозы из древесины.

Для растворения лигнина и других примесей, находящихся в древесине, практическое применение получили следующие методы:

1) обработка древесины разбавленным раствором бисульфита кальция, содержащим свободную двуокись серы при температуре 130—150° (сульфитный метод); недостатком этого способа является трудность переработки пород древесины, содержащих повышенные количества смол;

2) обработка древесины при 150—180° разбавленным раствором едкого натра (натронный) или раствором $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ (так называемый сульфатный метод); при применении щелочных методов варки могут перерабатываться все виды исходного сырья — как хвойная, так и лиственная древесина;

3) обработка древесины 3—4%-ным раствором азотной кислоты при 70—95° (азотнокислотный метод).

Технологический процесс выделения целлюлозы из древесины состоит из следующих основных операций: а) подготовка древесины (подбор баланса и измельчение); б) варка древесины; в) про-

* По вопросу о характере связи между целлюлозой и лигнином см. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 145—147.

мывка целлюлозы после варки; г) отбелка целлюлозы; д) промывка; е) сушка.

В последнее время для получения целлюлозы, содержащей минимальные количества примесей полисахаридов, в частности пентозанов, измельченная древесина перед варкой подвергается предварительному гидролизу — обработке водой или разбавленными растворами минеральных кислот при повышенной температуре. При этой обработке происходит гидролиз пентозанов, молекулы которых менее устойчивы к действию кислот, и некоторых типов гексозанов. Низкомолекулярные продукты гидролиза удаляются в процессе варки.

Для дополнительного удаления низкомолекулярных фракций целлюлозу после первой стадии отбелки и промывки часто обрабатывают разбавленными растворами щелочей при нормальной или повышенной температуре — так называемый процесс облагораживания древесной целлюлозы.

Большинство этих операций являются общими при получении древесной целлюлозы по различным методам. Основное отличие в выделении целлюлозы заключается в условиях процесса варки древесины, т. е. обработки ее с целью растворения лигнина, и в характере превращения отдельных компонентов древесины при этой обработке.

Для химической переработки, в частности для получения искусственного волокна, наибольшее применение имеет древесная целлюлоза, получаемая по сульфитному методу. Основное количество целлюлозы, используемой для получения вискозного волокна, производится пока по этому методу. В последнее время практическое применение для этих целей начинает получать сульфатная целлюлоза.

Получение целлюлозы по сульфитному методу

Ниже описываются основные стадии процесса получения сульфитной целлюлозы. Большинство этих операций имеет место и при выделении древесной целлюлозы по другим методам *.

Для выделения целлюлозы из древесины по сульфитному способу используется в основном хвойная древесина.

Подготовка древесины. Одним из необходимых условий получения высококачественной древесной целлюлозы, применяемой для производства искусственных волокон, является наличие однородного, выдержанного баланса **, обеспечивающего одинаковую скорость диффузии реагентов внутрь древесины при варке.

В зависимости от продолжительности выдерживания древесины перед варкой изменяется ее влажность, а это сказывается на концентрации реагентов, проникающих в древесину при варке.

* Подробно о методах получения древесной целлюлозы см. Н. Н. Непенин, *Технология целлюлозы*, Гослесбумиздат, 1956.

** Балансом в целлюлозном производстве называют предназначенную для выделения целлюлозы древесину в виде стволов, тщательно очищенных от коры и сучков, отсортированных и нарезанных на поленья длиной 2 м.

Подбор древесины, однородной по возрасту и по условиям произрастания, имеет большое значение для получения однородной целлюлозы и образования из нее эфиров, обладающих высокой растворимостью.

Очищенный от коры, выдержанный баланс поступает на рубильную машину для превращения в щепу. Для обеспечения равномерности обработки в варочный котел подают щепу только определенных размеров (обычно 20—30 мм при толщине 2—3 мм).

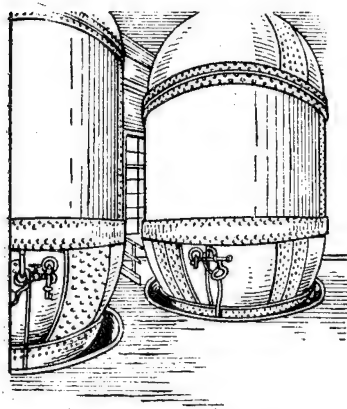


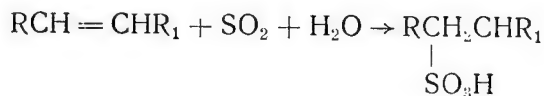
Рис. 43. Котлы для варки древесины

С этой целью выходящую из рубильной машины щепу сортируют на двух наклонных ситах. Величина отверстий на верхнем сите 35 мм, на нижнем — 5 мм. Вся крупная щепа остается на верхнем сите, мелочь проваливается через нижнее сито, а на нем остается щепа стандартных размеров, которая и применяется для варки.

Варка древесины. Варка древесины — одна из важнейших стадий технологического процесса получения древесной целлюлозы, определяющая равномерность, а в значительной степени и реакционную способность получаемой целлюлозы и полноту отделения ее от примесей.

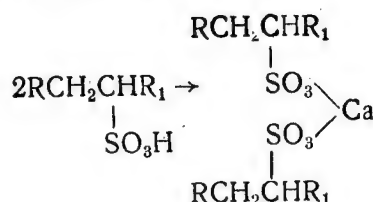
Варкой древесины называется обработка измельченной и отсортированной щепы раствором бисульфита кальция, содержащим 3—6% свободной двуокиси серы, в котлах под давлением. Объем варочного котла (рис. 43) составляет обычно 200—300 м³, а в отдельных случаях достигает 350—400 м³.

В процессе варки сернистая кислота присоединяется к молекуле лигнина, по-видимому, по двойной связи, образуя лигнинсульфоновую кислоту по схеме:



Скорость взаимодействия двуокиси серы с лигнином зависит от концентрации свободной SO₂ в растворе и от температуры. Чем выше концентрация SO₂ и температура варки, тем меньше продолжительность процесса варки. Лигнинсульфоновая кислота — сильная кислота и может разрушить целлюлозу, выделяющуюся из древесины в процессе варки. Кроме того, свободная лигнинсульфоновая кислота легко полимеризуется, продукты полимеризации удерживаются целлюлозой и поэтому не удаляются при последующей обработке. Для устранения этих явлений в варочную жидкость вводят основание (CaO или MgO), которое образует со-

ответствующую соль сернистой кислоты *. Свободная лигнинсульфоновая кислота, являющаяся более сильной кислотой, чем сернистая, вступает в обменную реакцию с бисульфитом кальция, образуя соли лигнинсульфоновой кислоты по схеме:



При действии SO_2 на древесину происходит, по-видимому, также разрыв ацетальных связей между молекулами лигнина и полисахаридов, благодаря чему лигнинсульфоновая кислота и ее кальциевая соль в процессе варки переходят в раствор.

Удаление лигнина из древесины в процессе сульфитной варки происходит сравнительно полно. При содержании лигнина в еловой древесине 26—28% в целлюлозе после варки остается 1,2—1,5%, что дает возможность при последующей отбелке получить целлюлозу с еще более низким содержанием лигнина. Содержание жиров и смол в процессе сульфитной варки изменяется незначительно. В основном эти компоненты удаляются при промывке целлюлозы после варки.

В процессе сульфитной варки происходит частичный гидролиз полисахаридов, в первую очередь пентозанов. Одновременно имеет место частичный распад макромолекул целлюлозы, особенно во второй стадии процесса варки, когда нарушается связь между целлюлозой и остальными компонентами древесины. Так как распад макромолекул целлюлозы происходит неравномерно, то при этом образуется и некоторое количество низкомолекулярных продуктов распада, которые переходят в раствор. Вследствие этого понижается выход целлюлозы при варке. Степень полимеризации целлюлозы и выход тем меньше, чем выше температура и чем больше время варки.

Характер изменения состава древесины в процессе сульфитной варки схематически показан на рис. 44.

Продолжительность варки зависит от условий предварительной обработки древесины, от температуры варки и от концентрации свободной SO_2 в варочной жидкости.

* В последнее время выдвинуты новые представления о механизме сульфитной варки. Принимают, что SO_2 реагирует со спиртовыми гидроксильными группами в алифатической цепочке лигнина. М. Г. Элиашберг [5] показал, что основным сульфонирующим реагентом в процессе варки является не бисульфит кальция, а свободная двуокись серы, растворенная в варочной жидкости. Роль бисульфита кальция в этой реакции сводится к понижению кислотности в зоне реакции, что предупреждает уплотнение (полимеризацию) лигнина в процессе его сульфонирования. Чем выше степень полимеризации лигнина, тем труднее он сульфонируется и переходит в раствор. Поэтому важно поддерживать при варке определенный pH.

Концентрация свободной двуокиси серы в варочной жидкости обычно 3,5—4%; при такой концентрации и при максимальной температуре 140—145° продолжительность варки 10—20 час. При повышении температуры варки на 10° скорость процесса делигнификации возрастает в 1,5 раза.

В последнее время разработан метод варки щепы при повышенном содержании свободной SO_2 в варочной жидкости — до 8—10%.

Увеличение концентрации свободной SO_2 до 8—10% дает возможность, не изменяя температуры варки, уменьшить продолжительность процесса до 6—7 час.

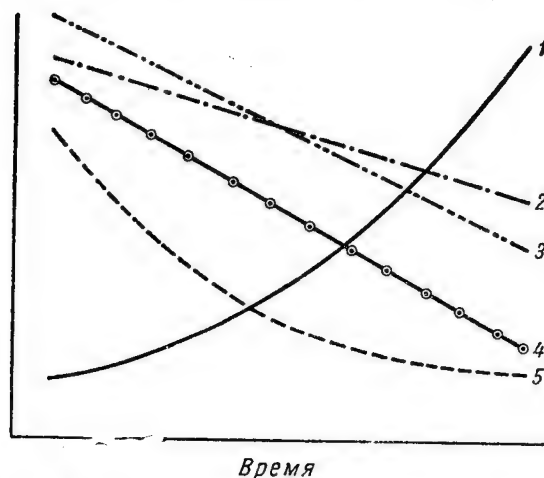


Рис. 44. Изменение содержания компонентов древесины и степени полимеризации целлюлозы в процессе варки:

1 — содержание целлюлозы; 2 — содержание пентозанов; 3 — содержание лигнина; 4 — степень полимеризации целлюлозы; 5 — выход целлюлозы

По окончании варки целлюлозная масса поступает в железобетонные ящики, так называемые сцежи. В этих ящиках через ложное дно происходит спуск варочного раствора, затем производится двух-трехкратная промывка остатка водой. Промытая масса, содержащая 600—800% влаги, передается в сепараторы, где разбивается на отдельные волокна, а затем в виде жидкой массы перекачивается в очистный отдел.

При последующей промывке на специальных аппаратах — сучкоуловителях, сортировках и песочницах — происходит очистка целлюлозной массы от непроваренных частиц древесины и механических примесей (песок), а также от наиболее мелких и загрязненных волокон целлюлозы (целлюлозная мелочь). В последнее время песочницы заменяют гидроциклонами, в которых сучки, песок и другие примеси выделяются из разбавленной массы под действием центробежной силы.

Крупные механические примеси (пучки волокон, непроварившаяся щепа) удаляются при пропускании волокнистой массы через несколько сортировок, сита которых имеют отверстия различного диаметра. Песок осаждается из массы при ее протекании по лотку. При промывке происходит также дополнительная очистка волокна от смол, так как при этом удаляются мелкие волокна, в которых содержится основное количество смол. Содержание смол в целлюлозном волокне после промывки понижается с 1,2—1,4% до 0,6—0,7% и даже до 0,1%.

Тщательность промывки и сортировки целлюлозной массы и полнота отделения механических примесей и смол является одним из существенных факторов, определяющих качество сульфитной целлюлозы, используемой для химической переработки. Отходы в виде непроваренного волокна при промывке и сортировке составляют до 5—6% от веса целлюлозы. При промывке целлюлоза находится в виде массы, сильно разбавленной водой, с содержанием 0,3—0,5% целлюлозы. По окончании промывки целлюлоза поступает на сгустители, где концентрация массы повышается до 6—8%, или отжимается на вакуум-фильтрах до содержания целлюлозы в массе 20—25% и затем поступает на отбелку.

Отбелка целлюлозы. Отбелка целлюлозы — вторая основная операция технологического процесса получения древесной целлюлозы. В процессе отбелки, кроме разрушения пигментов, придающих желтоватую окраску волокну, происходит также дополнительное удаление лигнина и других примесей из волокна и повышение реакционной способности целлюлозы. Так же как и при отбелке хлопковой целлюлозы, при отбелке древесной целлюлозы в большей или меньшей степени, в зависимости от условий проведения процесса, происходит окислительный распад макромолекул целлюлозы, что приводит к увеличению количества низкомолекулярных продуктов ее деструкции.

При отбелке сульфитной целлюлозы хлором имеют место два различных процесса: а) присоединение хлора к лигнину с образованием растворимого в разбавленной щелочи хлорлигнина и б) окисление красящих пигментов, а также частично и смол. Поэтому отбелку целлюлозы обычно проводят в две стадии (так называемая двухступенчатая отбелка).

В первой стадии целлюлозу обрабатывают газообразным хлором или хлорной водой, а затем 0,5—1%-ным раствором NaOH при 95—100° для удаления образовавшегося хлорлигнина и низкомолекулярных фракций полиоз. В этой стадии процесса и осуществляется в большинстве случаев облагораживание целлюлозы. На хлорирование лигнина затрачивается около 60—70% от общего расхода хлора на отбелку. Продолжительность хлорирования 30—60 мин. Температура 16—20°.

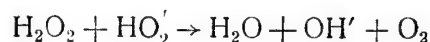
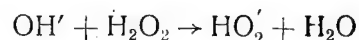
Во второй стадии целлюлоза обрабатывается раствором гипохлорита натрия с целью окисления красящих веществ, а частично и смол. Продолжительность этой обработки 3—4 часа, температура 25°. Отбелку целлюлозы проводят в слабощелочной среде при $pH=9-10$. Концентрация активного хлора 0,8—1,0 г/л.

Общий расход хлора составляет 3—5% от веса целлюлозы.

Метод ступенчатой отбелки дает значительную экономию хлора (до 20—30% от общего расхода) и повышение качества получаемой целлюлозы.

В последнее время для отбелки целлюлозы начинают применять в качестве белящего реагента перекись водорода. Отбелка целлю-

лозы перекисью водорода, представляющая собой цепную реакцию, протекает по схеме [6]:



Температура отбели перекисью водорода 75—80°. Концентрация H_2O_2 — 0,5—2% (считая на 100%-ную H_2O_2). Показатель pH при отбелке 8,5—10. Продолжительность отбели 2—3 часа.

Отбели перекисью водорода протекает мягче, чем отбели гипохлоритом, и деструкция целлюлозы происходит в меньшей степени.

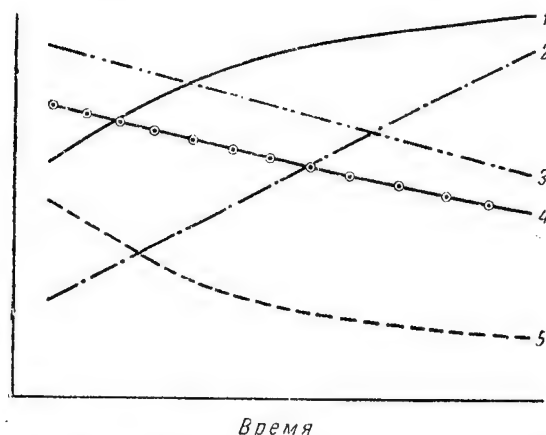


Рис. 45. Изменение состава и свойств древесной целлюлозы в процессе гипохлоритной отбели: 1 — реакционная способность; 2 — белизна; 3 — степень полимеризации; 4 — содержание α-целлюлозы; 5 — содержание лигнина

Необходимо отметить, что перекись водорода быстро разлагается в присутствии железа, меди и марганца. Поэтому ее надо хранить и перевозить в алюминиевых или стеклянных баках и цистернах и не допускать при применении соприкосновения ее с указанными выше металлами.

Значительный интерес для отбели целлюлозы или особенно для ее добели во второй стадии процесса представляет применение

в качестве белящего реагента хлорита натрия (NaClO_2) или двуокиси хлора (ClO_2). При действии этих реагентов происходит окисление красящих пигментов и остатков лигнина, а окисление целлюлозы и соответственно ее деструкция не имеют места. Отбели хлоритом производится только в кислой среде.

Двуокись хлора, являющаяся белящим реагентом, избирательно реагирует с лигнином и с альдегидными группами, но не окисляет гидроксильные группы, чем и объясняется отсутствие деструкции целлюлозы при действии этих реагентов. Этот метод отбели наиболее мягкий из всех известных в настоящее время. Широкое использование хлорита в производственных условиях затрудняется пока отсутствием достаточно доступных и дешевых способов получения NaClO_2 и ClO_2 .

Характер изменения состава и свойств целлюлозы в процессе отбели схематически показан на рис. 45.

Снижение молекулярного веса целлюлозы в процессе отбелки происходит менее равномерно, чем при варке. Поэтому для получения более однородного и равномерного продукта целесообразно снижать молекулярный вес в процессе варки, а не отбелки.

Получение целлюлозы по натронному и сульфатному способам

При выделении целлюлозы из древесины другими методами предварительные процессы подготовки древесины (подбор баланса, измельчение и сортировка) остаются без изменения, но изменяются характер реагентов, применяемых для обработки древесины, и условия проведения процесса варки.

Как правило, древесина, применяемая для выделения целлюлозы по сульфатному способу, подвергается предварительному гидролизу для облегчения удаления полиоз при последующей варке.

При обработке древесины разбавленным раствором щелочи при повышенной температуре под давлением (натронный способ) большая часть лигнина, полиоз, жиров и смол переходит в раствор. Варка производится при давлении 6—10 ат (150—180°), концентрация NaOH 4—6%, продолжительность варки 6—8 час., емкость варочных котлов 30—150 м³. Расход щелочи при варке (без регенерации) составляет 15—25% от веса древесины или 500—700 кг на 1 т сухой целлюлозы. По этому способу могут перерабатываться все виды древесины.

Для уменьшения деструктирующего действия, которое щелочь оказывает на целлюлозу во время варки, в варочный раствор добавляют до 30% Na₂S (от веса едкого натра).

С целью уменьшения удельного расхода NaOH щелочь из отработанного варочного щелока регенерируют. Для этого раствор выпаривают, полученный сухой остаток прокаливают, растворяют в воде и затем обрабатывают суспензией Ca(OH)₂. При этой обработке сода, образующаяся при прокаливании щелока, в результате обменного взаимодействия с Ca(OH)₂ снова переходит в NaOH, который повторно используется для варки.

Для уменьшения удельного расхода едкого натра к отработанным варочным щелокам после упаривания добавляют сульфат натрия. В отработанном щелоке содержится значительное количество органических веществ, перешедших в раствор при варке. Эти вещества состоят из лигнина (50—55%), лактонов кислот (30%) и солей уксусной и муравьиной кислот (5—8%). При прокаливании сухого остатка без доступа воздуха происходит восстановление Na₂SO₄ органическими веществами с образованием Na₂S:



Раствор NaOH и Na₂S используется для повторной варки. Расход Na₂SO₄ составляет 80—100 кг на 1 т целлюлозы. Метод варки, при котором расход NaOH и Na₂S компенсируется добавлением сульфата натрия при регенерации отработанных варочных щелоков, носит название сульфатного метода.

Условия варки древесины по сульфатному и натронному методам идентичны. В отличие от сульфитного метода, при натронном и сульфатном способах органические вещества, переходящие в раствор, не используются и сжигаются в процессе регенерации щелочи.

Натронный способ, связанный со значительным расходом щелочи, в настоящее время почти не применяется. Выделение целлюлозы из древесины обработкой в щелочной среде производится исключительно по сульфатному способу.

После сульфатной варки в целлюлозе остается больше примесей, в частности лигнина, чем после сульфитной варки. Поэтому при отбелке сульфатной целлюлозы расходуется больше хлора, чем при отбелке сульфитной целлюлозы.

По сульфатному способу может перерабатываться древесина различных пород, так как в процессе щелочной варки в раствор переходят жиры и смолы, а также кремнезем, содержащийся в золе древесины. Поэтому применение сульфатной целлюлозы расширяет сырьевую базу для производства искусственных волокон.

Облагораживание древесной целлюлозы

Получаемая после варки и отбелки древесная целлюлоза содержит 10—12% низкомолекулярных полиоз со степенью полимеризации ниже 150—200 (так называемые гемицеллюлозы). Наличие этих веществ в древесной целлюлозе, используемой для получения искусственных волокон, нежелательно и большей частью приводит к понижению механических свойств получаемых волокон. Низкомолекулярные полиозы растворимы в щелочи.

Обработка целлюлозы разбавленными растворами щелочи с целью удаления низкомолекулярных фракций полиоз носит название облагораживания.

В результате облагораживания содержание низкомолекулярных веществ в древесной целлюлозе понижается с 10—12% до 4—6%. Одновременно происходит некоторое понижение содержания лигнина и смол.

Процесс облагораживания осуществляется в двух вариантах:
а) холодное облагораживание — обработка 6—8%-ным раствором NaOH при 15—20°;

б) горячее облагораживание — обработка 0,5—1%-ным раствором NaOH при 90—95° или при 100—125° (под давлением).

Каждый из вариантов имеет свои преимущества и недостатки. При холодном облагораживании происходит более полное удаление низкомолекулярных полиоз. В древесной целлюлозе остается не больше 2—4% гемицеллюлоз. Дополнительного снижения степени полимеризации целлюлозы при холодном облагораживании не происходит. В ряде случаев после этой обработки средняя степень полимеризации целлюлозы, определяемая вискозиметрически, даже несколько повышается; это объясняется удалением низкомолекулярных фракций в процессе облагораживания, что и приводит к повышению средневесового значения степени полимеризации. Недо-

статком метода холодного облагораживания сульфитной целлюлозы является повышенный расход щелочи, для повторного использования которой требуется применение специальных методов регенерации, а также ухудшение растворимости получаемых ксантогенатов целлюлозы (понижение реакционной способности целлюлозы к вискозобразованию).

При горячем облагораживании древесной целлюлозы удельный расход щелочи в несколько раз ниже, однако при действии щелочи на целлюлозу при повышенной температуре происходит дополнительный распад макромолекул целлюлозы. Выход целлюлозы после горячего облагораживания понижается на 10—15 %, что является недостатком этого метода.

В производстве для облагораживания сульфитной целлюлозы обычно применяют обработку отбеленной целлюлозы 1 %-ным раствором NaOH при 90—95° в течение 2—3 час. При двухступенчатой отбелке целлюлозы облагораживание осуществляется после первой стадии процесса. В этом случае облагораживание является составной частью процесса отбелки целлюлозы.

В табл. 32 приведены данные об изменении содержания компонентов на отдельных стадиях технологического процесса получения сульфитной целлюлозы.

Таблица 32

Изменение содержания компонентов на отдельных стадиях технологического процесса получения сульфитной целлюлозы (в %)

Стадия	Целлюлоза	Гемичеселлюлозы	Ксилан*	Маннан*	Лигнин	Жиры и смолы	Зола
Исходная древесина	50—58	12—14	10—12		26—28	1—2	0,2—0,5
После варки	88—89	10—11	4—5		1,5—2	1—2	0,3—0,8
" отбелки	87—88	12—13	2—4	5—6	0,3—0,7	0,3—0,5	0,1—0,2
" облагораживания	94—95	2—6	2—3	2—3	0,2—0,3	0,2—0,3	0,1

Как видно из данных, приведенных в табл. 32, даже после облагораживания древесная целлюлоза содержит некоторое количество примесей, и содержание целлюлозы и других высокомолекулярных полиозов обычно не превышает 95 %.

Сушка целлюлозы

По окончании отбелки или облагораживания древесную целлюлозу сушат. Для получения вискозного или медно-аммиачного волокна можно применять влажную, отжатую несущую целлюлозу, обладающую повышенной реакционной способностью. Однако это возможно только при расположении целлюлозного завода и завода искусственного волокна на одной площадке, так как перевозка целлюлозы с влажностью 50—60 % нецелесообразна.

* Основное количество ксилана и маннана входит в состав гемичеселлюлоз.

Основное значение при сушке целлюлозы имеет температура. Обычно целлюлоза сушится при 100—110°. Сушка при более высокой температуре понижает скорость последующих реакций этерификации целлюлозы, по-видимому, в результате увеличения числа водородных связей между макромолекулами, а также снижает набухание целлюлозы в щелочи.

Высушенную целлюлозу можно выпускать в виде плотных листов, в рулонах или в виде рыхлой волокнистой массы. При разных методах получения искусственного волокна целлюлозный материал применяется в различной форме.

Целлюлоза в виде плотных листов (вес 1 м² — 400—600 г) используется при получении вискозного волокна по обычному процессу, при котором мерсеризация проводится в специальных ваннах-прессах.

При новых методах получения вискозных растворов и ином аппаратурном оформлении процесса мерсеризации, а также при получении медно-аммиачного волокна или ацетилцеллюлозы для производства ацетатного волокна применение листовой целлюлозы нецелесообразно. В этих случаях желательно применять целлюлозу в виде волокнистой массы, обладающей сравнительно высоким насыпным весом.

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для определения качества целлюлозы и выяснения возможности ее использования в производстве искусственных волокон необходимо применять комплекс методов определения химических и физико-химических свойств целлюлозного материала и его технологической пригодности для переработки. Особое место занимает определение реакционной способности целлюлозы. Для характеристики этого показателя, имеющего важнейшее значение при определении технологической пригодности целлюлозы, разработаны специальные методы исследования.

Химический состав целлюлозы характеризуется следующими показателями: а) содержанием α -целлюлозы; б) суммарным содержанием низкомолекулярных полиоз (так называемых гемицеллюлоз); в) наличием различных полисахаридов (маннан, ксилан и др.), входящих в состав как α -целлюлозы, так и гемицеллюлоз; г) содержанием альдегидных и карбоксильных групп в целлюлозе; д) содержанием лигнина; е) содержанием жиров и смол; ж) содержанием золы.

Для характеристики физико-химических свойств целлюлозы используются следующие показатели: а) степень полимеризации целлюлозы (вязкость разбавленных растворов); б) полидисперсность; в) смачиваемость; г) набухание в различных реагентах.

Для оценки технологической пригодности целлюлозы для получения искусственного волокна определяют следующие показатели: а) реакционную способность; б) скорость фильтрации концентриро-

ванных растворов целлюлозы или ее эфиров; в) сорность; г) влажность; д) белизну.

Для более детальной характеристики качества целлюлозы, применяемой для химической переработки, и, в частности, для определения ее реакционной способности, целесообразно ввести дополнительные показатели, имеющие существенное значение. К таким показателям относятся: а) содержание коротких волокон, так называемой целлюлозной мелочи; б) морфологическая неоднородность целлюлозы.

Существенное значение для характеристики пригодности целлюлозы имеют механические свойства искусственных волокон, получаемых в одних и тех же условиях формирования.

В большинстве случаев окончательное заключение о пригодности целлюлозы для производства искусственного волокна, особенно при применении целлюлозы, выделенной из древесины с использованием новых методов, или целлюлозы, полученной из новых целлюлозосодержащих материалов, может быть дано только после переработки пробных партий целлюлозы на опытных установках на заводах искусственного волокна. Разработка новых методов определения качества целлюлозы, более точно характеризующих условия переработки целлюлозы и качество получаемых волокон, представляет большой научный и практический интерес.

Перейдем к краткому изложению принципов определения отдельных показателей качества целлюлозы и влияния этих показателей на условия переработки целлюлозы. Большинство этих показателей носит, до известной степени, условный характер. При изменении условий аналитического определения получаемые результаты могут изменяться в сравнительно широких пределах. Поэтому сравнивать свойства различных партий целлюлозы можно только при применении стандартных методов анализа. Это необходимо учитывать при сопоставлении результатов, получаемых различными исследователями, и при изучении влияния примесей в целлюлозном материале на отдельных стадиях технологического процесса получения искусственных волокон.

Необходимо также учесть, что при аналитических определениях получают средние результаты, характеризующие суммарное содержание примесей, но не равномерность их распределения в волокне, которая в ряде случаев имеет основное значение.

Химический состав

α -Целлюлоза. Содержание α -целлюлозы — один из основных показателей, характеризующих пригодность целлюлозы для производства вискозного волокна. Этот показатель используется для характеристики качества целлюлозы, применяемой для химической переработки вообще и, в частности, для производства искусственных целлюлозных волокон.

α -Целлюлозой называется высокомолекулярная фракция целлюлозы, которая не растворяется при обработке ее 17,5%-ным рас-

твором едкого натра при 20° в течение 1 часа. Такая обработка соответствует условиям мерсеризации целлюлозы в производстве вискозного волокна. Поэтому для оценки пригодности целлюлозы для вискозного производства этот показатель имеет большое значение, так как характеризует выход целлюлозы после мерсеризации и условия регенерации щелочи после мерсеризации.

При получении медно-аммиачного и ацетатного волокна определение содержания α -целлюлозы сохраняет значение для характеристики количества высокомолекулярных полиоз в целлюлозном материале.

α -Целлюлоза не является индивидуальным химическим соединением, так как при обработке 17,5%-ным раствором NaOH при 20° не растворяются не только высокомолекулярные фракции целлю-

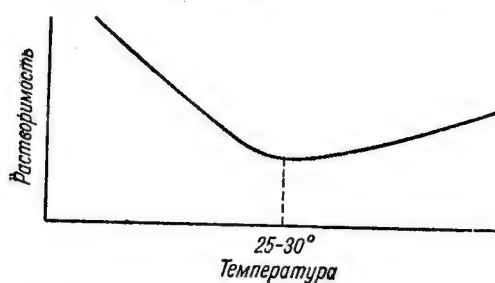


Рис. 46. Влияние температуры на растворимость целлюлозы в растворе щелочи

люлозы со степенью полимеризации выше 200, но и некоторые другие компоненты, содержащиеся в древесной целлюлозе, — другие полисахариды (кроме целлюлозы) со степенью полимеризации выше 200, а также лигнин, жиры и смолы, которые только частично переходят в раствор. Поэтому действительное содержание целлюлозы со степенью полимеризации выше 200 всегда не-

сколько ниже (на 1—2%), чем аналитически определяемое содержание α -целлюлозы. Если, например, определено, что в одном из исследуемых препаратов целлюлозы содержание α -целлюлозы составляет 88%, а в другом — 89,5%, то на основании только этого определения (без одновременного определения содержания других компонентов) нельзя сделать вывод, что второй препарат содержит больше целлюлозы и что выход искусственного волокна будет соответственно выше.

При определении содержания α -целлюлозы необходимо точно выдерживать температуру и концентрацию щелочи.

Набухание и растворимость целлюлозы в щелочи тем больше, чем ниже температура (рис. 46). Некоторое повышение растворимости целлюлозы в растворе щелочи при температуре выше 30° объясняется дополнительным окислительным распадом макромолекул целлюлозы и соответствующим увеличением содержания низкомолекулярных фракций.

Влияние концентрации щелочи на растворимость целлюлозы схематически показано на рис. 47. Максимальная растворимость целлюлозы имеет место в 8—10%-ном растворе NaOH. Даже сравнительно небольшое изменение концентрации щелочи вызывает изменение растворимости целлюлозы.

Не рассматривая более подробно условия определения α -целлюлозы [7], необходимо отметить, что недостаточно точное соблюдение стандартных условий проведения анализа является причиной расхождений, получаемых при работе в различных лабораториях.

Значительный интерес для характеристики качества целлюлозы наряду с определением содержания α -целлюлозы представляет определение растворимости целлюлозы в 8—10%-ном растворе NaOH (т. е. в растворе с такой концентрацией NaOH, которая соответствует максимальной растворимости целлюлозы при 0°). В 8—10%-ном растворе NaOH при 0° растворяются фракции полисахаридов со степенью полимеризации до 250. Параллельное определение растворимости целлюлозы в 17,5%-ном растворе NaOH при 20° (определение α -целлюлозы) и в 9%-ном растворе NaOH при 0°, представляющее собой, по существу, частичное фракционирование целлюлозы, может полнее характеризовать свойства целлюлозы и, в частности, наличие в ней низкомолекулярных фракций, чем одно лишь определение содержания α -целлюлозы.

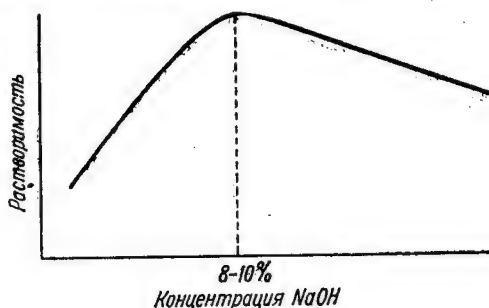


Рис. 47. Влияние концентрации щелочи на растворимость целлюлозы

Содержание α -целлюлозы в хлопковой целлюлозе составляет 99,5—99,8%, в древесной необлагороженной целлюлозе — 87—88% и облагороженной — 92—94%. В отдельных случаях, например при производстве высокопрочного вискозного корда, применяется дополнительно облагороженная целлюлоза, содержащая 95—96% α -целлюлозы.

Низкомолекулярные полиозы (гемицеллюлозы). Широко применяемый термин «гемицеллюлозы» является недостаточно точным и определенным. Этим термином обычно обозначают фракции полисахаридов, существенно различающиеся по составу и свойствам. Так, например, в гидролизной промышленности гемицеллюлозами называют фракции полисахаридов, отличающиеся пониженной устойчивостью к действию кислот (легко гидролизующиеся фракции), независимо от степени полимеризации. При характеристике качества древесной целлюлозы, используемой для химической переработки, в частности для производства искусственного волокна, гемицеллюлозами называют фракции полиоз со степенью полимеризации ниже 150—200, растворимые в 17,5%-ном растворе NaOH при 20°. Различная устойчивость полиоз к действию гидролизующих реагентов в этом случае не принимается во внимание. Следовательно, термином гемицеллюлозы в гидролизной промышленности и в промышленности искусственного волокна обозначаются разные вещества; они раз-

личаются как по содержанию в целлюлозном материале, так и по составу полиоз.

Так же как и α -целлюлоза, гемицеллюлозы не являются индивидуальными химическими соединениями. В состав гемицеллюлоз входят различные полиозы — маннан, ксилан, а также низкомолекулярные фракции целлюлозы, характеризующиеся общим признаком — растворимостью в 17,5%-ном растворе NaOH при 20°. В этом реагенте частично растворяются также лигнин, жиры и смолы.

Состав полиоз, растворимых в 17,5%-ном растворе NaOH, может быть различен. В сульфитной необлагороженной целлюлозе, содержащей 87—88% α -целлюлозы, гемицеллюлозы имеют следующий состав: 70—75% (от общего количества гемицеллюлоз) низкомолекулярных фракций целлюлозы, 10—15% пентозанов (в частности, ксилана), 5—7% маннана и 3—5% остальных полисахаридов.

В целлюлозе, применяемой для производства искусственного волокна, низкомолекулярные фракции (гемицеллюлозы) нежелательны по следующим причинам:

1. Наличие гемицеллюлоз ухудшает свойства получаемых эфиров целлюлозы. В процессе этерификации гемицеллюлозы также этерифицируются. Вследствие более низкого молекулярного веса этерифицированные гемицеллюлозы менее устойчивы, в частности, к действию повышенных температур (пониженная термостойкость). Это имеет существенное значение для ацетатов и нитратов целлюлозы.

При ксантогенировании целлюлозы, содержащей повышенное количество гемицеллюлоз, уменьшается равномерность процесса этерификации.

Низкомолекулярные фракции целлюлозы ксантогенируются быстрее, чем высокомолекулярные. Поэтому с увеличением количества гемицеллюлоз на их ксантогенирование расходуется больше CS_2 (в % от общего расхода CS_2) и на ксантогенирование целлюлозы остается меньше CS_2 , вследствие чего ухудшается растворимость получаемого ксантогената целлюлозы [8]. По данным Шурца [9], скорость ксантогенирования гемицеллюлоз в 2—3 раза выше, чем целлюлозы. В обычных условиях этерификации могут быть получены ксантогенаты гемицеллюлоз с $\gamma=200$.

2. Наличие гемицеллюлоз ухудшает механические свойства получаемых волокон, в частности прочность в мокром состоянии и сопротивление волокон истиранию и многократным деформациям.

Увеличение количества гемицеллюлоз выше определенного предела оказывает особенно существенное влияние на понижение усталостной прочности кордного волокна [10]. Так, например, при снижении содержания гемицеллюлоз в исходной целлюлозе с 10 до 2% количество циклов, выдерживаемых волокном при определении усталостной прочности, увеличивается от 160 до 320 [11].

При получении высокопрочного волокна наиболее вредно наличие сравнительно низкомолекулярных фракций, нерастворимых в 18%-ном растворе NaOH и, следовательно, не удаляемых при мерсеризации, но растворимых в 10%-ном растворе NaOH. Эти фракции

остаются в целлюлозе после мерсеризации. По-видимому, для удаления этих фракций в том случае, когда это необходимо, целесообразно применять двойную мерсеризацию целлюлозы — вначале 10%-ным раствором NaOH с целью удаления максимально возможного количества низкомолекулярных фракций, а затем 18%-ным раствором NaOH для разрушения наибольшего числа водородных связей между макромолекулами.

Такой метод двойной мерсеризации применялся в производственных условиях на одном из заводов штапельного волокна в Германии. В результате подобной обработки содержание α -целлюлозы в целлюлозе повысилось с 87 до 99% [12].

При наличии низкомолекулярных фракций полиоз в препаратах целлюлозы уменьшается интенсивность процессов окислительного распада целлюлозы в щелочной среде. При одном и том же весовом количестве в гемицеллюлозах содержится больше альдегидных групп, чем в целлюлозе. Чем больше содержание гемицеллюлоз в препарате целлюлозы, тем больше число легко окисляющихся альдегидных групп, находящихся на концах макромолекул, и тем больше кислорода, имеющегося в реакционной среде, расходуется на окисление этих групп. Поэтому гемицеллюлозы, так же как и сахара, замедляют процесс окислительного распада целлюлозы при предсозревании щелочной целлюлозы в вязком производстве и при получении прядильных медно-аммиачных растворов целлюлозы.

Полисахариды, входящие в состав α -целлюлозы и гемицеллюлоз. Как уже указывалось, в древесной целлюлозе в состав как α -целлюлозы, так и гемицеллюлоз входят, кроме целлюлозы, и другие полисахариды (например, маннан и ксилан) и некоторое количество полиуроновых кислот. Содержание ксилана и маннана в древесине различных пород неодинаково. В гемицеллюлозах хвойной древесины содержатся в основном гексозаны, а в гемицеллюлозах лиственных пород — пентозаны. Остатки маннозы и ксилозы могут входить вместе с остатками целлюлозы в одну и ту же макромолекулу, образуя смешанную макромолекулу целлюлозы, или наряду с макромолекулами целлюлозы в препаратах целлюлозы могут находиться макромолекулы других гексозанов или пентозанов. Поэтому, например, при определении содержания пентозанов целесообразно учитывать: а) общее содержание пентозанов в целлюлозе, б) количество пентозанов, которые не удаляются из целлюлозы после обработки 18%-ным раствором NaOH.

Было проведено исследование изменения содержания маннана и ксилана в сульфитной целлюлозе на отдельных стадиях технологического процесса получения вязкого шелка [13]. Установлено, что 1—3% маннана и 2—4% ксилана (от веса целлюлозы) прочно связаны с целлюлозой и остаются в вязком волокне.

При детальной характеристике качества древесной целлюлозы целесообразно определять содержание различных полисахаридов, в частности маннана, ксилана и полиуроновых кислот, которые могут оказывать определенное влияние на растворимость получаемых эфиров целлюлозы и фильтруемость прядильных растворов.

Альдегидные и карбоксильные группы. В результате побочных процессов окисления, имеющих место при отбелке целлюлозы, возможно появление в макромолекуле целлюлозы, кроме гидроксильных, также альдегидных и карбоксильных групп. Наличие карбоксильных групп может объясняться также образованием в процессе биохимического синтеза смешанных макромолекул, в состав которых входят остатки уроновых кислот.

Альдегидные группы, образующиеся в макромолекуле целлюлозы и определяемые по значению медного или иодного числа, оказывают существенное влияние на устойчивость целлюлозы к действию щелочей и на ее термостойкость. Чем больше содержание альдегидных групп в молекуле целлюлозы, тем меньше ее устойчивость к действию щелочей и тем интенсивнее деструкция целлюлозы в процессе щелочной обработки, в частности при мерсеризации. Наличие альдегидных групп влияет также [14] на изменение цвета целлюлозы при повышенной температуре. Чем больше число альдегидных групп, тем сильнее желтеет целлюлоза при выдерживании ее при повышенных температурах (40—60 мин. при 110°).

Присутствие карбоксильных групп в молекуле целлюлозы заметно снижает термостойкость целлюлозы и получаемых из нее волокон. В табл. 33 приведены данные [15] об изменении после прогрева в течение 60 час. при 105° степени полимеризации целлюлозы, содержащей незначительное количество карбоксильных групп (0,004—0,1%). В одних из исследованных препаратов (II) свободные карбоксильные группы были блокированы кальцием при промывке жесткой водой.

Таблица 33

Влияние содержания карбоксильных групп в древесной целлюлозе на изменение степени полимеризации (с. п.) целлюлозы после прогрева

Препарат целлюлозы	Содержание COOH-групп (в % от веса целлюлозы)	Понижение с. п. после прогрева (в % от с. п. исходной целлюлозы)
Буковая I	0,004	24,8
II	0,046	4,9
Сосновая I	0,004	28,3
II	0,1	4,8

Как видно из данных таблицы, наличие даже небольшого количества COOH-групп в препаратах целлюлозы обуславливает деструкцию целлюлозы при прогреве. При блокировании этих групп интенсивность термической деструкции целлюлозы значительно уменьшается. Присутствие карбоксильных групп влияет также и на понижение светостойкости целлюлозы и получаемых из нее волокон. Так, например, штапельное вискозное волокно, содержащее одну COOH-группу на 500—550 элементарных звеньев в небеле-

ном образце и на 300—370 звеньев в препарате, отбеленном H_2O_2 (1,5 г/л), при длительной сушке заметно желтеет.

Следовательно, при наличии в исходной целлюлозе или в гидратцеллюлозном волокне карбоксильных групп их необходимо блокировать для повышения термо- и светостойкости получаемого волокна.

Лигнин. Определения количества лигнина по различным методам дают несовпадающие результаты. Большинство методов, предложенных для количественного определения лигнина, основано на том, что целлюлоза и другие полисахариды при действии концентрированных минеральных кислот полностью гидролизуются и переходят в раствор. В остатке находятся все вещества, не гидролизующиеся кислотами, т. е. лигнин, жиры и смолы, а также часть золы. Действительное содержание лигнина можно определить, вычитая из общего веса остатка после гидролиза количество жиров, смол и золы, определяемое в отдельных пробах. Однако необходимость такой поправки не учитывается в ряде методов определения лигнина, и этим объясняется расхождение результатов определения содержания лигнина по различным методам.

Так, например, при определении содержания лигнина путем гидролиза целлюлозы 72%-ной H_2SO_4 количество лигнина в сульфитной целлюлозе составляет обычно 0,7—0,9%. Если учесть в этом остатке количество жиров и смол, то содержание лигнина окажется равным всего лишь 0,25—0,3%.

Наличие лигнина в древесной целлюлозе оказывает влияние на отдельных стадиях технологического процесса получения искусственных волокон. Присутствие лигнина обуславливает следующее:

1. Понижение реакционной способности целлюлозы и уменьшение ее набухания и растворимости в различных реагентах. Это объясняется, по-видимому, наличием химических связей между макромолекулами полисахаридов и лигнином, обуславливающих образование сетчатых структур. Чем больше лигнина в целлюлозе, тем меньше растворимость эфиров целлюлозы и тем хуже фильтруемость получаемых прядильных растворов.

2. Замедление окислительного распада макромолекул целлюлозы, происходящего при действии кислорода воздуха в щелочной среде. В этом отношении влияние лигнина аналогично влиянию гемацеллюлоз. В хлопковой целлюлозе лигнина нет, и это обстоятельство объясняет более быстрое предозревание в одних и тех же условиях щелочной целлюлозы, полученной из хлопковой целлюлозы, по сравнению с щелочной целлюлозой из древесной целлюлозы.

3. Образование хлорлигнина при отбелке хлором искусственных волокон, содержащих некоторое количество лигнина. Хлорлигнин в щелочной среде может дать окрашенные продукты. Это может явиться одной из причин появления пятен на искусственном шелке, отбеливаемом в условиях, в которых может произойти образование хлорлигнина.

На механические свойства искусственных волокон содержание небольших количеств лигнина в исходной целлюлозе не влияет, однако с увеличением содержания лигнина повышается жесткость волокна.

Содержание лигнина в сульфитной необлагороженной целлюлозе должно быть не выше 0,65—0,75 % или, с поправкой на наличие других примесей в остатке после гидролиза, не более 0,2—0,3 %.

Жиры и смолы. Определение содержания жиров и смол в древесной целлюлозе и жиров и восков в хлопковой целлюлозе носит, до известной степени, условный характер. Содержание этих веществ, определяемое путем извлечения их из волокна органическим растворителем, изменяется в широких пределах в зависимости от характера растворителя. Поэтому определение жиров и смол необходимо проводить в стандартных условиях, применяя для экстракции один и тот же растворитель и подсушивая целлюлозу при одной и той же температуре (во избежание окисления смол при повышенной температуре и образования продуктов, не растворимых в органических растворителях).

Повышенное содержание жиров и смол в целлюлозе, применяемой для получения искусственного волокна, нежелательно по следующим причинам:

1. Обычно принимают, что жиры и смолы, находящиеся в целлюлозе, при растворении целлюлозы или ее эфиров переходят в прядильный раствор и при фильтрации раствора оседают на фильтровальном материале, залепляя его поры и затрудняя в ряде случаев фильтрацию.

Однако это положение не является бесспорным. Исследование, проведенное Самуэльсоном [16], дало противоположные результаты, и он считает, что повышенное содержание смол в целлюлозе не только не ухудшает, но даже улучшает фильтруемость вязких растворов. Имеются и иные данные по этому вопросу [17]. Для окончательного выяснения влияния смол на фильтрацию прядильных растворов требуется проведение дополнительных, тщательно поставленных исследований.

2. С увеличением содержания жиров и смол понижается прозрачность прядильных растворов и волокно получается более желтым. Так, например, наличие в исходной целлюлозе 0,2 % смолы снижает прозрачность вязких растворов в 3—4 раза. Благодаря более низкому содержанию смол в хлопковом пухе, чем в сульфитной целлюлозе, вязкие растворы из хлопковой целлюлозы более прозрачны.

3. Жиры и смолы, поступающие вместе с целлюлозой в прядильный раствор, повышают, так же как и добавки других поверхностноактивных веществ, растворимость воздуха в прядильном растворе и соответственно увеличивают продолжительность процесса обезвоздушивания. Так, например, повышение содержания смол в вязком растворе с 0,1 % до 0,5 % увеличивает, при прочих равных условиях, продолжительность удаления воздуха в 3,5 раза [18].

Содержание жиров и смол в сульфитной целлюлозе не должно превышать 0,55—0,7% (при экстракции дихлорэтаном).

Зола. При анализе влияния зольности древесной целлюлозы необходимо учитывать не столько общее содержание золы, сколько ее состав. Наиболее вредно наличие солей или гидроокисей поливалентных металлов, особенно железа, а также $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Обычно в золе целлюлозы содержится 25—30% солей кальция и гидроокиси кальция (считая на CaO). В отдельных случаях, например при промывке целлюлозы жесткой водой или при отбелке белильной известью и последующей кислотке серной кислотой, содержание кальциевых солей повышается до 50—60% от общего веса золы.

Кальций в золе содержится преимущественно в виде солей (у карбоксильных групп в молекуле целлюлозы и гемицеллюлоз). Часть этих солей остается в щелочной целлюлозе после мерсеризации и попадает в вязкий раствор, что затрудняет процесс фильтрации.

Находящиеся в вязком растворе соли кальция попадают в прядильную ванну. Образующийся при этом гипс с прядильной ванной, поступающей на регенерацию, попадает в выпарные аппараты, оседает на трубках испарителя, что затрудняет регенерацию прядильной ванны. Наличие кальциевых солей и особенно гидроокиси кальция резко повышает вязкость концентрированных растворов эфиров целлюлозы в органических растворителях, в частности растворов ацетилцеллюлозы в ацетоне.

Обычно содержание золы в сульфитной целлюлозе не превышает 0,1—0,2%.

Для целлюлозы, применяемой в производстве вязкого волокна, целесообразно разделять металлы, находящиеся в золе, на три группы:

- а) каталитически ускоряющие окисление целлюлозы в щелочной среде (Co , Mn , Fe , Ni , Cr);
- б) ингибирующие процессы окисления (Pb , Be , Al , Cu);
- в) не влияющие на процесс окисления.

Наиболее вредной примесью являются соли и окислы железа. Наличие солей железа и особенно гидратов окиси и закиси значительно ухудшает фильтруемость растворов эфиров целлюлозы, в частности ксантогената целлюлозы. При применении целлюлозы новых типов целесообразно проводить количественный анализ золы и, в частности, определять содержание в ней железа.

Физико-химические свойства

Степень полимеризации. Для определения степени полимеризации целлюлозы могут применяться методы, используемые при определении степени полимеризации (молекулярного веса) различных высокомолекулярных соединений*.

* О различных методах определения степени полимеризации целлюлозы см. З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 29—50.

Из этих методов в технологической практике для приближенной характеристики степени полимеризации целлюлозы получили применение два метода:

- а) вискозиметрический,
- б) определение степени полимеризации целлюлозы по концевым группам.

Вискозиметрический метод определения степени полимеризации целлюлозы не является вполне точным. Исходные положения, на которых основывается возможность применения этого метода, — представление о вытянутой форме макромолекул целлюлозы и о ее неизменяемости при различных воздействиях на целлюлозу — в большинстве случаев не вполне правильны. Поэтому вискозиметрический метод определения степени полимеризации целлюлозы может быть использован только для приближенного определения изменений молекулярного веса целлюлозы при различных воздействиях.

Вискозиметрический метод применяется в двух вариантах: 1) определение вязкости растворов целлюлозы и 2) определение вязкости растворов эфиров целлюлозы. В обоих случаях определение необходимо проводить в разбавленных растворах, в которых нет взаимодействия растворенных частиц и поэтому не происходит структурирования раствора. Предельные концентрации целлюлозы или ее эфиров в растворе, при которых не имеет места взаимодействие растворенных частиц, зависят от степени полимеризации целлюлозы, и они тем ниже, чем выше степень полимеризации целлюлозы. При вискозиметрических определениях степени полимеризации целлюлозы, применяемой в производстве искусственных волокон, растворы должны содержать не свыше 0,1% целлюлозы или ее эфира. Для искусственных целлюлозных волокон, в которых степень полимеризации ниже, предельно допустимые концентрации могут быть увеличены до 0,25%.

Определение вязкости растворов самой целлюлозы может быть осуществлено для растворов целлюлозы в медно-аммиачном растворе или в комплексном соединении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и этилендиамина, в четвертичных аммониевых основаниях, а также в фосфорной кислоте.

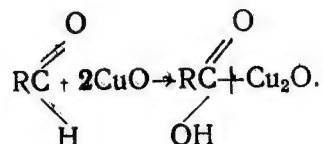
Как показали проведенные в последнее время исследования [19], при определении вязкости растворов целлюлозы в четвертичных органических основаниях, например в триэтилбензиламмонийгидроксиде $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]\text{OH}$, деструкция целлюлозы даже в присутствии кислорода воздуха не имеет места. Поэтому указанный реагент наиболее приемлем для сравнительного определения степени полимеризации целлюлозы на основании вискозиметрических измерений.

Для характеристики степени полимеризации целлюлозы, применяемой для производства вязкого волокна, иногда определяют вязкость 1%-ных растворов ксантогената целлюлозы (вязкозный раствор), получая ксантогенат целлюлозы в лаборатории в стандартных условиях.

Определение степени полимеризации целлюлозы по конечным группам получило сравнительно широкое распространение. Для этой цели используют присутствие на конце макромолекулы целлюлозы альдегидной группы в скрытой форме. Чем больше число альдегидных групп, тем больше число молекул в одной и той же навеске целлюлозы и тем меньше, следовательно, средняя степень полимеризации. В отличие от вискозиметрического метода, при котором определяется средневесовой молекулярный вес, при определении по конечным группам устанавливается среднечисловой молекулярный вес.

Определение числа конечных альдегидных групп проводится в технологической практике в двух вариантах: 1) определение медного числа, 2) определение иодного числа.

Медным числом называется количество граммов меди, восстановленной из окисной в закисную при взаимодействии с 100 г целлюлозы по схеме:



Иодным числом называется количество миллилитров 0,1 н. раствора иода, расходуемого на окисление альдегидных групп, содержащихся в 1 г целлюлозы:



Определение степени полимеризации целлюлозы или ее изменения на отдельных стадиях технологического процесса получения искусственных волокон по медному или иодному числу мало целесообразно вследствие полидисперсности целлюлозного материала и наличия окислительных процессов при выделении и переработке целлюлозы.

Так как определения медного и иодного числа дают, как уже указывалось, среднечисловые значения степени полимеризации целлюлозы, то присутствие даже небольшого количества примесей низкомолекулярных продуктов существенно изменяет значение средней степени полимеризации, определенной по числу конечных групп.

Так, например, препарат Б (рис. 48), содержащий большее количество низкомолекулярных фракций, на основании определения медного числа имеет более низкую степень полимеризации, чем препарат А, в то время как из схемы, приведенной на рис. 48, видно, что средняя величина макромолекул в препарате А меньше, чем в препарате Б.

В процессе выделения и очистки целлюлозы, в частности при ее отбелке, а также при переработке (например, при предсозревании щелочной целлюлозы или при получении медно-аммиачного прядильного раствора) может иметь место частичное окисление альдегидных групп до карбоксильных, и общее число альдегидных групп может не только не увеличиться, но даже уменьшиться. Таким образом, происходящая в этих случаях деструкция целлюлозы может не сопровождаться повышением значений медных или иодных чисел; наоборот, эти значения могут даже понижаться.

С другой стороны, в определенных условиях окисления целлюлозы альдегидные группы могут образовываться в результате окисления гидроксильных групп в элементарном звене макромолекулы, что также приведет к неправильным результатам при определении степени полимеризации по этому методу.

Для целлюлозных препаратов, подвергнутых окислительному распаду, вывод о степени полимеризации может быть сделан только на основании параллельного определения содержания альдегидных и карбоксильных групп.

Следовательно, высокие значения медных или иодных чисел показывают, что целлюлоза сильно деструктирована, окислена или препарат содержит большое количество низкомолекулярных примесей. Однако низкие значения медных или

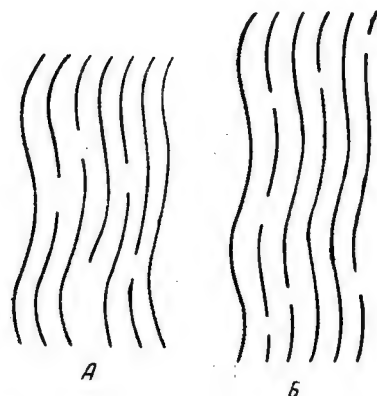


Рис. 48. Полидисперсность двух препаратов целлюлозы

иодных чисел не дают оснований для вывода о том, что целлюлоза мало деструктирована.

Значение медного числа сульфитной целлюлозы не должно превышать 1,0—1,5.

Вопрос об оптимальной степени полимеризации целлюлозы, применяемой для производства искусственных волокон, имеет большое значение. В зависимости от требуемой степени полимеризации целлюлозы изменяются как условия ее получения, в частности параметры процесса варки древесины и отбелки целлюлозы, так и условия переработки на заводах искусственных волокон. Для производства искусственных волокон требуется целлюлоза не максимальной, а оптимальной степени полимеризации, определяемой параметрами технологического процесса получения искусственных волокон. Однако это требование до настоящего времени не может быть полностью выполнено.

Основное затруднение заключается в получении целлюлозы, имеющей сравнительно невысокую степень полимеризации и обладающей высокой однородностью как по величине макромолекул (микрооднородность), так и по равномерности отдельных партий.

Дополнительное понижение степени полимеризации целлюлозы пока осуществляется более равномерно на отдельных стадиях процесса производства искусственных волокон, чем в технологическом процессе выделения древесной или хлопковой целлюлозы.

Получение на целлюлозных заводах однородной целлюлозы с более низкой степенью полимеризации, чем выпускаемая в настоящее время, имеет большое практическое значение, особенно при использовании нового метода приготовления вязкого раствора в одном аппарате.

В табл. 34 приведены приближенные данные о степени полимеризации целлюлозы, применяемой для производства различных искусственных волокон, и об изменении степени полимеризации в технологическом процессе производства.

Таблица 34

**Изменение степени полимеризации целлюлозы
в технологическом процессе производства искусственных волокон**

Метод получения волокна	Степень полимеризации*		
	исходной целлюлозы	целлюлозы или ее эфира, поступаю- щего на приго- товление прядиль- ного раствора	целлюлозы в получаемом волокне
Вязкозный	800—1000	350—400	300—350
Медно-аммиачный	700—1000	700—1000	350—450
Ацетатный	700—1000	300—400	300—400

Полидисперсность. Так же как и другие природные и синтетические высокомолекулярные соединения, целлюлоза, выделенная из различных растительных материалов, является полидисперсным продуктом, т. е. содержит макромолекулы, значительно различающиеся между собой по степени полимеризации. Для оценки пригодности целлюлозы для получения из нее высококачественных искусственных волокон определение полидисперсности, в частности содержания низкомолекулярных фракций, имеет существенное значение.

Не меньшее значение для характеристики растворимости целлюлозы и ее эфиров и фильтруемости получаемых прядильных растворов имеет определение содержания наиболее высокомолекулярных фракций.

Для количественного определения полидисперсности целлюлозы или ее эфиров, так же как и других полимеров, наиболее точным методом является исследование препарата в ультрацентрифуге. Однако этот метод мало доступен. Наиболее приемлем для техно-

* Значения степени полимеризации целлюлозы получены путем вискозиметрических определений в медно-аммиачных растворах в атмосфере азота; по сравнению с результатами, получаемыми при очень тщательном удалении кислорода, эти данные занижены.

логической практики метод фракционирования путем фракционного осаждения или фракционного растворения *.

Общий принцип фракционирования высокомолекулярных соединений и, в частности, целлюлозы и ее эфиров основывается на различной растворимости препаратов одного и того же химического состава в зависимости от величины макромолекул. Чем больше величина макромолекул, тем меньше растворимость **.

Для фракционирования целлюлозы в настоящее время могут быть применены следующие методы:

1) фракционное растворение целлюлозы в растворах щелочи различной концентрации при различных температурах;

2) фракционное растворение целлюлозы в медно-аммиачных растворах при различном содержании меди в растворе или при различных количествах раствора по отношению к целлюлозе;

3) фракционное растворение целлюлозы в растворах фосфорной кислоты различной концентрации;

4) фракционное растворение или осаждение эфиров целлюлозы, полученных из исследуемого препарата целлюлозы в мягких условиях.

Метод фракционного растворения целлюлозы в растворах едкого натра разработан З. А. Роговиным и Р. С. Нейман [20]. Метод основан на повышении растворимости целлюлозы в растворе NaOH при понижении температуры, а также при понижении концентрации NaOH с 18 до 8—10%. Проводя последовательную обработку целлюлозы растворами щелочи при различных температурах, можно получить ряд фракций целлюлозы, различающихся по степени полимеризации.

Осуществить по этому методу полное фракционирование как хлопковой, так и древесной целлюлозы не представляется возможным. При обработке этих целлюлозных материалов 10%-ным раствором NaOH даже при минус 12° переходят в раствор только фракции со степенью полимеризации менее 350—400. Общее количество этих фракций в сульфитной целлюлозе не превышает 30—35% от веса целлюлозы.

Метод фракционирования целлюлозы путем фракционного растворения в медно-аммиачных растворах с пониженным содержанием меди был предложен З. А. Роговиным и Р. С. Нейман [20]. Дальнейшее развитие этот метод получил в работе Н. В. Шулятиковой и Д. И. Мандельбаум [21].

Метод основан на том, что количество меди в медно-аммиачном растворе, необходимое для растворения целлюлозы, тем меньше,

* Подробнее по этому вопросу см. З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 54—57.

** Необходимо, однако, отметить, что при одной и той же степени полимеризации растворимость целлюлозы и ее эфиров зависит от прочности связей между макромолекулами. Чем больше прочность связей, тем меньше, при одной и той же степени полимеризации, растворимость препарата. Этот факт затрудняет в ряде случаев получение однозначных результатов при фракционировании путем фракционного растворения и снижает ценность и надежность методов фракционирования, основанных на этом принципе.

чем ниже степень полимеризации целлюлозы. Так, например, при содержании в медно-аммиачном растворе 15 г меди в литре растворяется целлюлоза любой степени полимеризации, а для растворения целлюлозы со степенью полимеризации, равной 300—500, требуется раствор с концентрацией меди только 6—8 г в литре. Как показали опыты Н. В. Шулятиковой и Д. И. Мандельбаум, растворимость целлюлозы в медно-аммиачном растворе зависит не только от концентрации, но и от абсолютного количества меди в растворе. Для уменьшения деградации макромолекул целлюлозы, которая может происходить при длительном действии медно-аммиачных растворов в присутствии даже незначительных количеств кислорода, указанные исследователи проводили параллельную обработку целлюлозы раствором, содержащим 0,26 % меди и 16 % NH_3 , при 0° и при различных молекулах и тем самым изменяли отношение меди к целлюлозе. При таком методе устраняются повторные обработки медно-аммиачным раствором одного и того же образца целлюлозы.

Путем соответствующих пересчетов определялось как количественное содержание, так и степень полимеризации каждой фракции.

Фракционное растворение целлюлозы может проводиться и в растворах концентрированной H_3PO_4 .

Определение полидисперсности целлюлозы путем ее этерификации в мягких условиях и последующего фракционирования эфиров целлюлозы получило сравнительно широкое применение. Для этой цели проводят нитрацию целлюлозы смесью HNO_3 , H_3PO_4 и P_2O_5 при 0°.

Фракционирование нитратов целлюлозы осуществляют методом фракционного растворения или, что более целесообразно, фракционного осаждения.

Полидисперсность целлюлозы, так же как и других полимеров, характеризуется обычно при помощи так называемых кривых распределения. На оси абсцисс откладывается количественное содержание

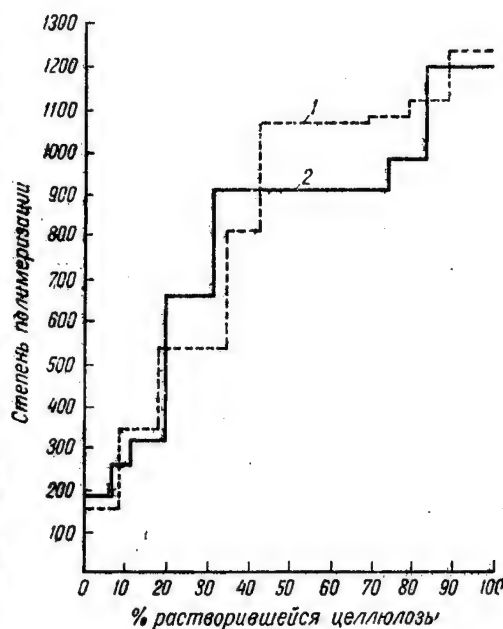


Рис. 49. Интегральные кривые распределения (по величине макромолекул) для образцов сульфитной целлюлозы:

1 — средняя степень полимеризации 844; 2 — средняя степень полимеризации 818

жание фракций в весовых процентах, на оси ординат — степень полимеризации отдельных фракций.

На рис. 49 приведены типичные интегральные кривые распределения для образцов сульфитной целлюлозы.

Набухание и смачиваемость. Оба эти показателя имеют большое значение для определения скорости и равномерности процессов этерификации целлюлозы.

Набухание целлюлозы в различных реагентах происходит в разной степени. Наиболее сильно целлюлоза набухает в растворах щелочей, причем степень набухания целлюлозы зависит от температуры и концентрации щелочи. В смеси, применяемой для ацетилирования, набухание целлюлозы значительно меньше, что и обуславливает необходимость предварительной обработки целлюлозы перед ацетилированием.

Набухание целлюлозы в одном и том же реагенте зависит от степени ее полимеризации и от интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, зависящее, в частности, от температуры сушки, тем меньше набухание целлюлозы в одних и тех же условиях обработки.

Для количественной характеристики степени набухания целлюлозы в различных реагентах применяют два метода:

- а) определение весового числа набухания,
- б) определение объемного числа набухания.

Весовым числом набухания называют увеличение веса целлюлозы после набухания по отношению к весу до набухания. Объемное число набухания выражается отношением толщины листа (или диаметра волокна) целлюлозы после набухания к толщине листа (диаметру волокна) до набухания. В табл. 35 приведены некоторые данные о набухании листа сульфитной целлюлозы в различных реагентах.

Таблица 35

Набухание сульфитной целлюлозы в различных реагентах

Реагент	Концентрация в %	Температура в °	Весовое число набухания в %
Едкий натр	18	20	470
• • • • •	18	0	620
• • • • •	10	0	1033
Уксусная кислота	96	20	114
Ацетилирующая смесь (3 ч. уксусного ангидрида + 4 ч. уксусной кислоты + 0,1 ч. серной кислоты)	—	20	91

Смачиваемость целлюлозы, непосредственно характеризующая скорость диффузии реагентов в волокно, определяется различными способами. Так, например, определяется время впитывания целлюлозными листами капель воды или 18%-ного раствора NaOH. При

хорошей смачиваемости целлюлозы продолжительность впитывания капли (объем капли 0,045 мл) 18%-ного раствора NaOH не превышает 8—15 сек.

Технологические показатели

Реакционная способность. Это один из важнейших показателей целлюлозы, определяющих технологическую пригодность ее для химической переработки вообще и для производства искусственных волокон в частности. При одних и тех же показателях, характеризующих содержание целлюлозы и различных примесей, при одинаковой средней степени полимеризации и примерно одинаковой полидисперсности, препараты целлюлозы могут значительно различаться по ряду технологически важных свойств, как например:

- 1) по скорости диффузии реагентов внутрь волокна при процессах этерификации;
- 2) по равномерности продукта, получаемого при этерификации;
- 3) по растворимости эфиров целлюлозы одной и той же средней степени этерификации и одинаковой степени полимеризации;
- 4) по скорости фильтрации получаемых прядильных растворов.

Эту разницу в свойствах, в частности в фильтруемости прядильных растворов, и характеризует так называемая реакционная способность целлюлозы. Термин этот, широко применяемый в последнее время для характеристики качества целлюлозы, употребляемой для этерификации и, в особенности, для получения ксантогената целлюлозы в производстве вискозного волокна, является неудачным и не характеризует действительных различий в технологически важных свойствах разных препаратов целлюлозы, применяемых для химической переработки.

Скорость взаимодействия гидроксильных групп макромолекул целлюлозы в реакции этерификации и замещения, собственно и характеризующая реакционную способность функциональных групп, для различных препаратов целлюлозы одинакова (если не учитывать различия в реакционной способности первичных и вторичных OH-групп в элементарном звене макромолекулы). В то же время реакционная способность в том смысле, как этот термин применяют в целлюлозной и в вискозной промышленности, может существенно различаться. В указанных отраслях промышленности под термином «реакционная способность» понимают различную растворимость эфиров целлюлозы (в частности, ксантогенатов целлюлозы), полученных в одних и тех же условиях проведения процесса этерификации, и непосредственно связанную с этим показателем фильтруемость концентрированных (прядильных) растворов. Так, например, было показано [22], что препараты ксантогенатов целлюлозы, полученные в одних и тех же условиях этерификации из целлюлозы, обладающей различной реакционной способностью, имели одинаковую степень этерификации (γ), в то время как их растворимость, а соответственно и фильтруемость вискозных растворов резко различалась. Поэтому вместо понятия реакционная способность целлюлозы

правильнее говорить о растворимости образовавшихся эфиров целлюлозы или фильтруемости растворов этих эфиров. В дальнейшем изложении термин реакционная способность, который вошел в технические условия на вискозную целлюлозу, следует понимать с учетом приведенных замечаний.

Растворимость эфиров целлюлозы и особенно фильтруемость прядильных растворов имеет важнейшее значение для определения условий переработки целлюлозы на отдельных стадиях производства искусственного волокна — при фильтрации растворов и формовании из них волокна. Если из исходной целлюлозы получаются неравномерные, плохо фильтрующиеся растворы эфиров целлюлозы, то переработка этих растворов крайне затрудняется, а иногда вообще невозможна. Однако хорошая фильтруемость прядильных растворов, облегчающая и упрощающая процесс производства, не всегда предопределяет высокое качество получаемого волокна. Между реакционной способностью исходной целлюлозы, т. е. между растворимостью получаемых эфиров и фильтруемостью прядильных растворов, с одной стороны, и их прядомостью и качеством получаемого волокна, с другой, в ряде случаев не существует прямой зависимости [23]. Поэтому, придавая большое значение данному показателю качества целлюлозы, характеризующему условия ее переработки, нельзя его переоценивать и рассматривать как основной критерий, определяющий не только условия переработки, но и качество получаемых волокон.

Достаточно точного объяснения причин различной растворимости неполностью замещенных эфиров целлюлозы одинаковой средней степени полимеризации и этерификации, полученных в одних и тех же условиях, до настоящего времени не имеется.

Так как среди разных видов искусственного целлюлозного волокна важнейшее значение имеет вискозное волокно, для производства которого используется целлюлоза различного происхождения, выделенная разными методами, то естественно, что почти все исследования, посвященные изучению причин различной растворимости низкозамещенных эфиров целлюлозы, относятся к ксантогенатам целлюлозы и получаемым из них вискозным растворам. Поэтому ниже при анализе указанного вопроса используются в основном данные, полученные при изучении реакционной способности вискозной целлюлозы.

Основной причиной неодинаковой растворимости низкозамещенных эфиров целлюлозы является неоднородность исходной целлюлозы по различным показателям. Некоторые из них до настоящего времени не учитываются при характеристике свойств целлюлозы.

Несколько упрощая, можно принять, что различие в растворимости эфиров целлюлозы объясняется различной степенью разрушения морфологической структуры (первичная клеточная стенка) и различным числом разорванных водородных (а возможно, и химических) связей между макромолекулами природной целлюлозы.

Неоднородность препаратов целлюлозы, применяемых для химической переработки, может характеризоваться следующими показателями:

а) неоднородностью по величине макромолекул (микронеоднородность);

б) неоднородностью по длине волокна (макронеоднородность);

в) неоднородностью, определяемой условиями произрастания целлюлозосодержащих материалов и условиями выделения из них целлюлозы (морфологическая неоднородность);

г) структурной неоднородностью.

Вопрос о микронеоднородности (полидисперсность) целлюлозы и о влиянии высоко- и низкомолекулярных фракций рассматривался выше. Если содержание низкомолекулярных фракций в исходной целлюлозе, и особенно в получаемом волокне, ухудшает ряд важных показателей качества волокна, то наличие высокомолекулярных фракций, с значением степени полимеризации, значительно превышающим среднее значение степени полимеризации применяемого препарата целлюлозы, оказывает существенное влияние на растворимость получаемых эфиров целлюлозы.

Так, например, по данным Клейнерта и Мессмера [24], при фильтрации прядильных вязких растворов на фильтровальной ткани остаются набухшие нерастворившиеся кусочки ксантогената (гелики), которые представляют собой ксантогенат целлюлозы с той же величиной γ , но с значением степени полимеризации, равным 900—1500. Максимальное значение степени полимеризации ксантогената в отфильтрованном вязком растворе не превышало 700. Следовательно, наличие высокомолекулярных фракций эфиров целлюлозы, набухающих, но не растворяющихся в том же растворителе, в котором растворяются эфиры целлюлозы такой же γ , но с более низкой степенью полимеризации, является одной из причин пониженной растворимости эфиров целлюлозы и ухудшения фильтруемости прядильных растворов. Предельное значение степени полимеризации, при котором эфиры целлюлозы перестают растворяться и образуют только набухшие гелики, зависит от химического состава эфиров целлюлозы, характера растворителя, концентрации полимера в растворе и условий проведения процесса растворения.

Не меньшее влияние на реакционную способность целлюлозы оказывает макронеоднородность целлюлозы и особенно наличие коротких волокон (длиной 0,05—0,03 мм). Влияние этого фактора на условия химической переработки целлюлозы, в частности при производстве вязкого волокна, не учитывалось, несмотря на его большое технологическое значение. Наличие коротких волокон (мелочи) затрудняет мерсеризацию, транспортировку щелочной целлюлозы и ксантогенирование. Однако отрицательное влияние этой фракции заключается главным образом в том, что в ней находится основное количество примесей, содержащихся в целлюлозе. Так, например, по данным Сартена [25], в мелочи, находящейся в целлюлозе, выделенной из хвойной древесины, содержится жиров и восков в 10 раз, лигнина в 5—15, а золы — в 15 раз больше, чем в обычной

целлюлозе. Соответственно содержание α -целлюлозы (78%) в коротких волокнах значительно ниже, чем в основной массе целлюлозы, а значение медного числа в 3—4 раза выше. Короткие волокна отличаются от обычного целлюлозного волокна и по морфологической структуре — к ним относятся паренхимные волокна, мембрана срединной пластинки и т. д.

В высококачественной вискозной целлюлозе содержание мелочи не превышает 5%, в целлюлозе более низкого качества оно достигает до 8—10%.

Аналогичные данные о составе коротких волокон (мелочи), выделенных из сульфитной целлюлозы, были получены С. Л. Талмудом. Эта фракция целлюлозы имеет крайне низкую реакционную способность, определенную по методике, применяемой для характеристики поведения целлюлозы в процессе образования вискозы, т. е. получаемый из этой мелочи ксантогенат целлюлозы не растворим в разбавленной щелочи. В результате удаления мелочи содержание смолы в целлюлозе, по данным Талмуда и сотрудников [26], снижается с 1,26 до 0,08%, а содержание α -целлюлозы повышается с 88,5 до 91—92%. Мелочь удаляется из целлюлозы многократной промывкой водой.

Следовательно, для повышения растворимости получаемых эфиров целлюлозы, улучшения фильтруемости растворов и резкого уменьшения количества примесей и загрязнений необходимо в процессе выделения целлюлозы из древесины, по возможности, отделить ее от этой мелочи. По данным Перила [27], при удалении из вискозной целлюлозы 10—12% наиболее коротких волокон, ее реакционная способность к вискозообразованию резко возрастает и фильтруемость вискозных растворов улучшается.

Определение содержания целлюлозной мелочи является важным дополнительным методом характеристики качества целлюлозы и поведения ее в процессе химической переработки. Представляет большой интерес получение диаграмм, характеризующих распределение волокон по длине для различных препаратов целлюлозы (аналогично тому, как это имеет место при составлении штапельной диаграммы для различных волокон), и сопоставление характера этих диаграмм с реакционной способностью целлюлозы.

Положение о морфологической неоднородности целлюлозы и о влиянии морфологической структуры на растворимость и набухание целлюлозы и ее эфиров, а также на скорость диффузии реагентов внутрь волокна, является бесспорным и общепризнанным. Однако до настоящего времени не разработаны методы, характеризующие морфологическую неоднородность целлюлозы. Разработка такого метода затрудняется тем, что морфологическая неоднородность целлюлозы не является вполне определенным понятием и может обуславливаться различными причинами, в частности:

- а) неоднородностью провара целлюлозы в результате неравномерного проведения процесса варки;
- б) различиями в структуре, химическом составе и прочности

связи отдельных компонентов клеточной стенки в разных местах древесины;

в) наличием различных клеток, отличающихся по анатомическому строению.

Наличие волокон неодинаковой степени провара, т. е. с различным содержанием примесей и, главное, с большим или меньшим разрушением неактивной первичной клеточной стенки, оказывает, как показала Г. С. Косая [28], существенное влияние на фильтруемость получаемых вязкозных растворов.

Равномерность целлюлозы по провару и, следовательно, по полноте разрушения первичной клеточной стенки — одно из основных условий получения хорошо растворимых эфиров целлюлозы и, в частности, ксантогенатов целлюлозы. Однако выполнение этого требования хотя и необходимо, но не достаточно для получения целлюлозы, однородной по морфологической структуре. Условия произрастания дерева и местонахождение целлюлозы в древесине оказывают существенное влияние не только на соотношение содержания целлюлозы и других компонентов в разных местах древесины, но и на растворимость различных производных, получаемых из целлюлозы, выделенной из разных мест древесины. Так, например, по данным З. А. Роговина, И. Н. Котоминой и П. С. Ларина, растворимость ксантогенатов целлюлозы, получаемых из целлюлозы, выделенной из ядра древесины (внутренние слои), ниже, чем ксантогенатов, получаемых из целлюлозы, выделенной из заболони (наружный слой).

В одних и тех же условиях обработки целлюлоза, выделенная из вершины ели, образует ксантогенаты, обладающие меньшей растворимостью и, соответственно, дающие хуже фильтрующиеся растворы, чем целлюлоза, выделенная из основания той же ели.

Большое влияние на растворимость эфиров и, в частности, ксантогената целлюлозы оказывает анатомическое строение целлюлозосодержащих клеток. В древесине имеются разнообразные клетки, обладающие различной устойчивостью к действию реагентов, что и является одной из основных причин морфологической неоднородности и различной реакционной способности препаратов древесной целлюлозы. Целлюлоза из хвойной древесины выделяется в основном из трахеид. Лиственная древесина имеет более сложное анатомическое строение и также содержит различные клетки. Выделенная из этих клеток целлюлоза значительно отличается по свойствам. При одних и тех же условиях этерификации растворимость ксантогенатов целлюлозы, выделенной из клеток сердцевинных лучей, значительно выше растворимости ксантогенатов целлюлозы, выделенной из клеток склеренхимных волокон. Наименее реакционноспособны внешние слои клеточной стенки склеренхимных волокон [29].

Количественная характеристика морфологической неоднородности целлюлозы не может быть дана при помощи обычных химических или физико-химических методов. Наиболее пригодны на данной стадии изучения этого вопроса методы микрохимического исследо-

вания. Эти методы трудоемки, но достаточно наглядны и могут дать практически важные и ценные результаты.

В последнее время предложен ряд микрохимических методов для количественной характеристики морфологической неоднородности целлюлозы. Ф. П. Комаров [30] характеризует степень разрушения мало реакционноспособной первичной клеточной стенки путем исследования окрашенных волокон под микроскопом при увеличении в 500 раз. В отличие от целлюлозы, применяемой для производства бумаги, вискозная целлюлоза, отваренная в более жестких условиях, при которых происходит значительное разрушение первичной клеточной стенки, характеризуется присутствием изогнутых и изломанных волокон, в то время как менее поврежденная целлюлоза имеет только прямолинейные гладкие волокна.

Разрушение первичной стенки древесной целлюлозы происходит в основном в процессе варки. Дополнительное разрушение первичной стенки имеет место в процессе облагораживания.

Хейде [31] предлагает для характеристики пригодности целлюлозы для вискозного производства и определения полноты разрушения первичной стенки исследовать набухание целлюлозы в концентрированной (80 %-ной) фосфорной кислоте. Наличие остатков первичной клеточной стенки характеризуется появлением «четок» в набухом волокне. В зависимости от продолжительности и условий обработки целлюлозы фосфорной кислотой можно установить восемь различных стадий процесса набухания, причем наиболее существенное значение для определения поведения целлюлозы в вискозном производстве имеет процентное содержание волокон (от общего числа исследованных волокон), образующих при набухании четки. При помощи этого метода было исследовано 22 препарата вискозной целлюлозы, причем результаты совпали с результатами определения реакционной способности целлюлозы к процессу вискозобразования. Этот вывод требует, однако, дополнительной проверки.

Авизирс и Гесс [32] предложили характеризовать морфологическую неоднородность целлюлозы набуханием в различных реагентах получаемых эфиров, в частности ксантогенатов целлюлозы.

При помощи этого метода был исследован характер набухания волокон ксантогената целлюлозы в 20 %-ном водном растворе изопропилового спирта (продолжительность набухания 1 час.). Для исследования применялось 300 волокон, которые разделялись по характеру набухания на восемь типов. Полученные результаты были суммированы в виде соответствующих кривых распределения.

Структурная неоднородность, характерная для всех препаратов целлюлозы и гидратцеллюлозы, оказывает особенно существенное влияние на растворимость эфиров целлюлозы и, соответственно, на фильтруемость их растворов. Исследования, проведенные в последние годы, показали, что реакционная способность целлюлозы, т. е. растворимость ксантогенатов целлюлозы, значительно изменяется в зависимости от характера обработок, которым подвергается исходная целлюлоза. В результате этих обработок реакционная

способность целлюлозы может повышаться, а в ряде случаев, наоборот, значительно понижаться. Так, например, в результате обработки препаратов целлюлозы разбавленным раствором кислоты или даже водой при повышенной температуре реакционная способность целлюлозы к процессу вискозообразования значительно повышается, т. е. увеличивается растворимость получаемых ксантогенатов целлюлозы. Некоторые данные, иллюстрирующие это положение, приведены в табл. 36.

Таблица 36

Влияние условий обработки хлопковой целлюлозы на ее реакционную способность к процессу вискозообразования [33]

Условия обработки	Вязкость 1%-ного раствора целлюлозы в сантипуазах	Реакционная способность целлюлозы в % CS_2 NaOH
1. Хлопковая целлюлоза после отварки и отбелки	28,3	140/14
2. То же, после обработки 18%-ным раствором NaOH. измельчения, предсозревания в течение 25 час. . .	6,5	Раствор не фильтруется даже при 140/15
3. То же, что и 1, после обработки 0,1%-ной H_2SO_4 , 80°, 5 мин.	16,0	70/13
4. То же, что и 1, после обработки дистиллированной водой, 100°, 3 часа . . .	28,0	130/13

Из данных, приведенных в табл. 36, отчетливо видно резкое улучшение растворимости ксантогената целлюлозы (определяемой по условной методике, применяемой для характеристики реакционной способности вязкой целлюлозы) в результате обработки разбавленным раствором кислоты или даже водой при повышенной температуре. Это нельзя объяснить некоторым снижением молекулярного веса целлюлозы при указанной обработке, так как значительно большая деструкция целлюлозы, осуществляемая в щелочной среде, не только не улучшает, но дополнительно ухудшает растворимость ксантогенатов целлюлозы.

Эффект повышения реакционной способности целлюлозы к процессу вискозообразования в результате обработки разбавленными растворами кислот при повышенных температурах был установлен и другими исследователями [34]. Использование этого метода повышения реакционной способности целлюлозы является одним из эффективных мероприятий по улучшению переработки хлопковой целлюлозы в вязкой промышленности.

Интересен и практически важен приведенный в табл. 37 факт значительного понижения реакционной способности целлюлозы к вискозообразованию в результате обработки ее концентрированными растворами щелочи. Этот процесс был исследован Роговиным, Шулятиковой и Мандельбаум [35] путем определения реакционной способности к вискозообразованию гидратцеллюлозы (регенерированной из щелочной целлюлозы), а также растворимости ее в медно-аммиачном растворе, содержащем пониженное количество меди.

Таблица 37

Влияние предварительной обработки целлюлозы растворами NaOH на ее растворимость в медно-аммиачном растворе и реакционную способность к вискозообразованию

Концентрация NaOH при предварительной обработке в %	Степень полимеризации целлюлозы после обработки	Растворимость целлюлозы в медно-аммиачном растворе* в %	Реакционная способность целлюлозы к реакции вискозообразования	
			% CS ₂	% NaOH
—	816	80,0	80	11
6	810	75,7	80	11
12	824	22,7	140	12
18	824	20,4	140	12
40	830	7,2	140	12

Аналогичные данные были получены Гартнером и Самуэльсоном [36] при исследовании изменения реакционной способности вискозной целлюлозы после горячего и холодного облагораживания. Такое значительное понижение реакционной способности целлюлозы, т. е. растворимости ксантогената целлюлозы после обработки ее концентрированными растворами щелочи и регенерации целлюлозы из щелочной целлюлозы, является неожиданным и представляет большой интерес. Известно, что гидратцеллюлоза отличается от природной целлюлозы меньшей интенсивностью межмолекулярного взаимодействия (меньшее число водородных связей между макромолекулами). Следовательно, небольшое число более прочных связей между макромолекулами, резко влияющих на растворимость как самой целлюлозы, так и получаемых из нее эфиров, может образоваться не только в процессе биохимического синтеза, но и в результате различных обработок целлюлозы, в частности при регенерации целлюлозы после обработки ее концентрированными растворами щелочи. Образовавшиеся вновь связи, характер которых пока не установлен, достаточно устойчивы к действию щелочи, но неустойчивы к разбавленным растворам кислот при повышенной

* При определении растворимости в медно-аммиачном растворе применялся раствор с пониженным содержанием меди следующего состава: Cu — 0,25%, NH₃ — 15%.

температуре. Обработка целлюлозы концентрированными растворами щелочей с последующей регенерацией целлюлозы, что в известной степени имеет место при холодном облагораживании, значительно снижает реакционную способность целлюлозы к вискозозобразованию. Поэтому различные обработки исходной целлюлозы могут повышать или оставлять без изменения ее реакционную способность при получении одних эфиров целлюлозы и значительно снижать при получении других эфиров. Влияние этих факторов необходимо учитывать при исследовании реакционной способности целлюлозы, используемой для производства искусственных волокон различных типов.

Следовательно, для повышения реакционной способности целлюлозы в производстве искусственных целлюлозных волокон, улучшения растворимости эфиров целлюлозы и фильтруемости прядильных растворов необходимо:

а) получать возможно более однородную по молекулярному весу целлюлозу, не содержащую высокомолекулярных фракций со степенью полимеризации выше 1200—1400;

б) удалять из целлюлозы в максимально возможной степени короткие волокна (целлюлозную мелочь), содержащие наибольшее количество примесей и обладающие наименьшей реакционной способностью;

в) обеспечить возможно более полное разрушение мало реакционноспособной клеточной стенки и прочных связей между макромолекулами как при выделении целлюлозы (в процессе варки или облагораживания), так и, в отдельных случаях, после выделения целлюлозы, путем дополнительных обработок; из этих обработок наиболее эффективно механическое воздействие на целлюлозу (измельчение или раздавливание).

Как показали Шулятикова и Финкельштейн [37], при раздавливании вискозной целлюлозы под высоким давлением (9000 кг/мм^2), осуществляемом при пропускании листов целлюлозы между валками, реакционная способность целлюлозы значительно повышается. Одновременно снижается весовое набухание и увеличивается растворимость целлюлозы в щелочи.

Этот метод повышения реакционной способности представляет особый интерес при использовании целлюлозы, образующей ксантогенаты пониженной растворимости (например, буковой целлюлозы).

Универсальных технических методов характеристики реакционной способности целлюлозы пока не имеется. До настоящего времени разработан только косвенный метод, характеризующий пригодность целлюлозы для производства вискозного волокна. Метод заключается в проведении отдельных стадий технологического процесса получения ксантогената целлюлозы (мерсеризации или ксантогенирования) в более мягких условиях, чем производственные. Образовавшийся ксантогенат целлюлозы растворяют и определяют количество нерастворившегося продукта. Чем выше реакционная способность целлюлозы, тем полнее происходит образование ксантогената целлюлозы в принятых условиях и тем меньше количество

нерастворившихся волокон. Определение реакционной способности целлюлозы по этому методу производится в различных вариантах, в частности:

а) мерсеризация целлюлозы раствором едкого натра, содержащим 85 г/л NaOH (вместо 216 г/л в производственных условиях) и последующее ксантогенирование сероуглеродом, взятым в повышенном количестве (до 250% от веса целлюлозы);

б) мерсеризация целлюлозы в нормальных условиях, но ксантогенирование щелочной целлюлозы при малой степени отжима (6—7) пониженным количеством сероуглерода [38].

Оба эти варианта имеют, однако, ряд недостатков и в большинстве случаев дают недостаточно воспроизводимые результаты.

Более целесообразно определять реакционную способность вискозной целлюлозы по варианту, разработанному Н. В. Шулятиковой и О. М. Олевской [39]. Ксантогенирование целлюлозы производится при 20° в эмульсии, содержащей 3% целлюлозы, 11% NaOH и различное количество сероуглерода. Путем проведения ряда параллельных опытов определяется минимальное количество сероуглерода, необходимое для получения хорошо фильтрующегося вискозного раствора. Чем выше реакционная способность целлюлозы, тем меньше количество сероуглерода, необходимого для получения в указанных условиях хорошо растворимого ксантогената целлюлозы и хорошо фильтрующегося вискозного раствора. По данным указанных исследователей, для различных препаратов сульфитной целлюлозы количество сероуглерода, необходимого для получения растворимого ксантогената, изменяется в пределах 70—160% (от веса α -целлюлозы).

Если хорошо фильтрующиеся вискозные растворы получаются при затрате меньше 110% сероуглерода (от веса α -целлюлозы), то считают, что препарат целлюлозы обладает удовлетворительной реакционной способностью.

Проведенные О. М. Олевской и Н. В. Шулятиковой [39] опыты по переработке различных партий вискозной целлюлозы в производственных условиях показали в большинстве случаев хорошее соответствие между результатами определения реакционной способности целлюлозы по этому методу и фильтруемостью вискозных растворов в производственных условиях.

Для характеристики пригодности целлюлозы для получения прядильных растворов по другим способам (медно-аммиачный, ацетатный) аналогичные методы определения реакционной способности пока не разработаны.

Сорность. Сорность целлюлозного материала характеризуется числом посторонних включений (механические примеси), приходящихся на 1 м² целлюлозного листа. Сорность целлюлозы зависит от тщательности и чистоты работы на целлюлозном заводе и является до известной степени показателем культуры производственной работы.

Число соринок размером 0,25—2,5 мм допускается не более 300—500 на 1 м². Чем больше сорность целлюлозы, тем труднее про-

текает фильтрация и тем меньше прозрачность получаемых растворов целлюлозы или ее эфиров.

Влажность. Влажность целлюлозы, поступающей на заводы искусственного волокна, колеблется в пределах 7—12%. Основным требованием является равномерная влажность целлюлозы.

Белизна. Белизна целлюлозы определяется при помощи фотометра. Чем больше белизна целлюлозного материала, тем слабее окраска получаемого искусственного волокна и тем меньше необходимость его отбели. Хорошо отбеленная целлюлоза имеет белизну 90—92% (по сравнению с эталоном BaSO_4 , белизна которого принимается за 100%). Повышенная белизна целлюлозного материала, если она достигнута отбелкой в мягких условиях, свидетельствует также о равномерной обработке целлюлозы при варке.

В табл. 38 приведены технические условия (по ГОСТ 5982—51) на сульфитную древесную целлюлозу, применяемую для получения вискозного волокна.

Таблица 38

Технические условия на сульфитную древесную целлюлозу
(для вискозного волокна)

Показатели	I сорт	II сорт
Содержание α -целлюлозы в %, не менее	91,5	89
Вязкость по вискозному методу в миллипуазах	130—160	125—165
Содержание лигнина (без экстракции) в %, не более	0,65	0,75
Содержание золы в %, не более	0,19	0,26
Содержание жиров и смол, экстрагируемых дихлорэтаном, в %, не более	0,55	0,7
Белизна в % белого, не менее	88	85
Сорность (число соринков размером от 0,25 до 2,5 мм на площади листа в 1 м ²), не более	300	500
Влажность в %, не более	9 ± 2	12
Набухание весовое (в 17,5%-ном NaOH) в %	400—550	400—550
Реакционная способность в % CS_2/NaOH , не более	110/11	110/11

В технические условия до настоящего времени не входит ряд важных показателей, в частности смачиваемость целлюлозы, полидисперсность и фильтруемость получаемых растворов. Отсутствие этих показателей затрудняет достаточно точное определение пригодности целлюлозы для переработки в искусственное волокно.

Приведенные в табл. 38 требования к вискозной сульфитной целлюлозе недостаточно высокие (например, по содержанию золы, лигнина, жиров и смол). При производстве высокопрочных вискозных волокон, в частности кордного волокна, требования к целлюлозе должны быть повышены. Рекомендуются [40], например, при-

менять для этой цели древесную целлюлозу со следующими показателями: α -целлюлоза — 95 %, пентозан — 1 %, Ca — 0,004 %, SiO_2 — 0,0013 %, Fe — 0,0004 %; зола в пересчете на сульфаты — 0,013 %; набухание в 18 %-ном растворе NaOH — 540 %.

Целлюлоза для высокопрочного волокна должна содержать минимальное количество низкомолекулярных фракций. Так, например, целлюлоза, применяемая для получения кордного волокна ВХ, обладающего наиболее высокой прочностью, содержит фракции со степенью полимеризации ниже 250 — 2,8 %, со степенью полимеризации 250—500 — 22 %. Средняя степень полимеризации этой целлюлозы 850. Содержание α -целлюлозы 98,2 % [41].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Закощиков, В. К. Постников, Хлопковая целлюлоза, Оборонгиз, 1941; А. П. Закощиков, Нитроцеллюлоза, Оборонгиз, 1950.
2. А. П. Закощиков, А. В. Суровая, Новый микрохимический метод определения зрелости хлопкового волокна, Гизлегпром, 1937.
3. Ф. П. Комаров, «Бумажная промышленность», № 7, 5 (1955).
4. F. Gartner, O. Samuelson, Svensk Pappers Tidning, **54**, 586 (1951); З. А. Роговин, Н. В. Шулятикова, В. П. Киселева, А. Г. Яшунская, «Коллоидный журнал», **17**, № 6, 452 (1955).
5. М. Г. Элиашберг, А. И. Парфенова, Е. В. Тихомирова, «Бумажная промышленность», № 9 (1955); № 10, 5 (1955); М. Г. Элиашберг, «Бумажная промышленность», № 1, 8 (1956).
6. Уотерс, Химия свободных радикалов (перевод с английского), ИЛ, 1948, стр. 272.
7. З. А. Роговин, Н. Н. Макарова-Землянская, Контроль производства вискозного шелка, Госхимтехиздат, 1934.
8. W. Bandel, Das Papier, **9**, № 9—10, 204 (1955).
9. I. Schurz, Holzforschung, **10**, № 1, 1 (1953).
10. D. Buchelott, I. Miller, W. White, Tappi, **38**, 507 (1955).
11. R. Mitschell, Ind. Eng. Ch., № 11, 2370 (1955).
12. T. Lieser, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 361.
13. Dorr, Kunstseide u. Zellwolle, № 10, 278 (1940).
14. H. Giertz, I. McFhirson, Svensk Pappers Tidning, **59**, № 3, 93 (1956).
15. T. Kleinert, W. Winur, Text. Rundschau, **9**, 211 (1954).
16. O. Samuelson, Svensk Pappers Tidning, **51**, 331 (1948).
17. G. Jaume, K. Chin, Zellwolle, **48**, 43 (1943); H. Vosters, Svensk Pappers Tidning, **57**, 122 (1954).
18. I. Jullander, K. Brune, Svensk Pappers Tidning, **54**, 577 (1951).
19. Н. С. Николаева, А. А. Стрепихеев, Е. М. Могилевский, «Химическая наука и промышленность», **1**, № 1, 112 (1956).
20. Р. С. Нейман, Р. Обоги, З. А. Роговин, ПОХ, № 21 (1936).
21. Н. В. Шулятикова, Д. И. Мандельбаум, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, Гизлегпром, 1951, стр. 42.
22. F. Gartner, O. Samuelson, Svensk Pappers Tidning, **53**, 805 (1950).
23. E. Treiber, L. Stockman, Svensk Pappers Tidning, **59**, 105 (1956).
24. T. Kleinert, V. Mössmer, Svensk Pappers Tidning, **51**, 541 (1948).
25. P. Sarten, Das Papier, **9**, № 17—18, 376 (1955).
26. С. Л. Талмуд, А. И. Иванюшкина, А. А. Попова, Л. П. Язвучаева, ДАН, **92**, 397 (1953).
27. O. Perila, Paper J Papi, **33**, 139 (1953).
28. Г. С. Косая, «Бумажная промышленность», № 8, 5 (1953).

29. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 137.
30. Ф. П. Комаров, «Бумажная промышленность», № 9, 5 (1954); № 3, 5 (1955).
31. K. Heide, Faserforsch. u. Textiltechnik, 3, № 12, 466 (1952).
32. I. Avisiers, K. Hess, Holzforschung, 10, № 1, 12 (1956).
33. З. А. Роговин, Н. В. Шулятикова, В. П. Киселева, А. Г. Яшунская, «Коллоидный журнал», 17, № 6, 452 (1955).
34. Г. С. Косая, «Бюллетень изобретений», № 10, 54 (1951).
35. З. А. Роговин, Н. В. Шулятикова, Д. И. Мандельбаум, «Коллоидный журнал», 14, № 6, 456 (1952).
36. F. Gartner, O. Samuelson, Svensk Pappers Tidning, 54, 501 (1951); З. А. Роговин, ст. в сб. «Химия и технология искусственного волокна», ИЛ, 1955, стр. 8—12.
37. Н. В. Шулятикова, Т. А. Финкельштейн, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 3, Гизлегпром, 1957.
38. Jaume Kuo-fu-Chin, Kunstseide u. Zellwolle, № 2, 47 (1943).
39. Н. В. Шулятикова, О. М. Олевская, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, Гизлегпром, 1951, стр. 32.
40. T. Walker, Paper Trade J., 139, № 17, 25 (1955).
41. H. Drisch, L. Soep, Text. Res. J., 23, № 8, 513 (1952).

Глава VIII

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОИЗВОДСТВЕ
ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА И ПЛЕНКИ.
ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1. РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

Вискозное волокно — основной вид химических волокон, производство которого получило наиболее широкое развитие. Несмотря на то, что в результате быстрого расширения производства других видов химических волокон, особенно ацетатного и синтетических, удельный вес вискозного волокна в производстве химических волокон за последние десятилетия несколько снизился, однако абсолютный размер производства вискозного волокна непрерывно увеличивается (табл. 39).

Таблица 39

Развитие мирового производства вискозного волокна
за период 1913—1956 гг.

Год	Общий объем производства ви- скозного волокна в т	Объем производства отдельных видов вискозного волокна в т			Объем произ- водства вискоз- ного волокна в % от объема производства всех видов хи- мических во- локон
		шелка	штапельного волокна	кордной нити	
1913	6 800	6 800	—	—	60
1920	12 000	12 000	—	—	80
1930	181 700	178 900	2 800	—	88
1940	916 000	338 000	578 000	—	83,2
1945*	660 000	314 300	317 000	—	80
1950	1 314 600	467 000	647 300	200 300	80
1955	2 052 800	515 500	1 193 000	344 300	80,1
1956	2 167 000	533 600	1 323 700	309 700	80,0

* Начиная с 1940 г. вискозное волокно учитывается вместе с медно-аммиачным ввиду незначительных размеров производства последнего.

Как видно из данных табл. 39, мировое производство вискозного волокна за период 1950—1956 гг. увеличилось более чем на 800 тыс. т и составляет в настоящее время примерно 80 % от мирового производства всех видов химических волокон.

Вискозное волокно — один из первых видов химических волокон, вырабатываемых в производственных условиях. В 1891 г. английские исследователи Кросс, Бивен и Бидль, изучавшие условия получения и свойства различных производных целлюлозы, нашли, что при действии сероуглерода на целлюлозу, предварительно обработанную концентрированным раствором щелочи, получается новое производное целлюлозы — ксантогенат целлюлозы, растворимый в разбавленном растворе щелочи. В 1893 г. этими исследователями был взят патент (немецкий патент № 70999) на получение вискозы путем растворения ксантогената целлюлозы в щелочи. После того как в 1898 г. Стирн впервые получил волокно пропусканием вискозного раствора в раствор аммонийных солей (немецкий патент № 108511), английская фирма Курто приступила к организации промышленного производства вискозного шелка. Решение этой задачи было значительно облегчено после того, как в 1905 г. Мюллер показал возможность получения волокна, обладающего сравнительно удовлетворительными свойствами, путем формования его в ванну, содержащую серную кислоту и ее соль (в частности, Na_2SO_4).

Начиная с 1910—1912 гг. промышленное производство вискозного шелка организуется в ряде стран, в частности в Германии, Франции, Бельгии, Австрии, России.

В период первой мировой войны в Германии, испытывавшей острый недостаток в текстильном сырье, начинается промышленное производство вискозного штапельного волокна. Впервые производство штапельного волокна было организовано в 1916 г. на заводе в Зюдозее. Однако это волокно обладало очень низкими механическими свойствами и являлось неполноценным заменителем природных волокон. Поэтому после окончания мировой войны производство его было прекращено.

Успехи в химии и технологии производства вискозного волокна, достигнутые в последующие десятилетия, обеспечили возможность значительного повышения качества вырабатываемого волокна. В начале 30-х годов текущего столетия в Германии и ряде других стран возобновляется производство вискозного штапельного волокна, значительно более высокого качества, обладающего разнообразными свойствами в соответствии с условиями его применения. С этого периода начинается быстрое расширение производства вискозного штапельного волокна. За три года (с 1935 до 1938) мировое производство вискозного штапельного волокна увеличилось с 72 тыс. т до 442 тыс. т. С 1938 г. масштабы производства штапельного волокна начинают превышать уровень производства вискозного шелка. В 1955 г. выработка штапельного волокна составила около 1200 тыс. т, или около 60 % объема производства всех вискозных волокон.

К периоду 1930—1941 гг. относится разработка и промышленная реализация ряда крупных технических мероприятий в промышленности вискозного волокна, таких, как непрерывный метод получения щелочной целлюлозы, используемой для производства штапельного волокна; непрерывный процесс формования и отделки вискозной нити; метод сокращенной отделки бобинного и центрифугального шелка; получение тонковолокнистого и высокопрочного вискозного шелка; модификация свойств штапельного волокна; мероприятия по уменьшению удельного расхода сырья и химикатов.

В конце 30-х годов намечается новая, очень важная область использования прочной вискозной нити — для производства кордной ткани, вместо применявшегося для этой цели высококачественного хлопкового волокна. Производство вискозной кордной нити получило широкое промышленное развитие в годы второй мировой войны в различных странах и особенно в США, где массовое производство автомобильных и авиационных шин, изготовляемых из синтетического каучука, стало возможным только благодаря применению более теплостойкого вискозного корда.

В настоящее время вискозная кордная нить, наряду с искусственным шелком и штапельным волокном, является одним из основных типов вискозного волокна. В 1955 г. производство кордной нити достигло почти 345 тыс. т, что составляет свыше 17 % от производства всех вискозных волокон.

Соотношение в ценах на основные типы вискозного волокна в разных странах несколько отличается. Так, например, если принять цены на вискозный шелк № 90 за 100 %, то в США стоимость штапельного волокна составляет 35 %, а кордного волокна 90—95 % от стоимости вискозного шелка. Стоимость вискозного штапельного волокна в настоящее время не превышает стоимости высококачественного хлопкового волокна, а в ряде стран на 10—20 % ниже. Благодаря доступности исходного сырья и химикатов и использованию рациональных методов производства, стоимость вискозного волокна ниже, чем других видов химических волокон.

Последнее десятилетие (1946—1956 гг.) характеризовалось дальнейшим техническим прогрессом в производстве вискозных волокон. Разработаны такие прогрессивные и эффективные мероприятия, как получение вискозных растворов в одном аппарате, метод получения высокопрочного кордного волокна (прочность его в два раза выше прочности волокон, производимых в настоящее время в заводских условиях), производство специальных типов штапельного волокна, обладающих специфически ценными свойствами, новые методы обезвреживания вискозного производства, новые типы высокопроизводительных машин и аппаратов (в частности, прядильных машин) и ряд других мероприятий. Нет никакого сомнения в том, что в ближайшие годы будут достигнуты новые принципиальные результаты в деле усовершенствования производства вискозных волокон и дальнейшего улучшения их качества.

В табл. 40 схематически приведены основные этапы технического развития производства вискозного волокна.

Таблица 40

Основные этапы в развитии производства вискозного волокна

Год	Мероприятие	Страна
1891	Синтез ксантогенатов целлюлозы	Англия
1893	Получение вискозных растворов	"
1898	Получение вискозного волокна по двухванному способу	"
1905	Получение вискозного волокна на трехкомпонентной ванне по однованному способу	Германия
1916	Производство вискозного штапельного волокна	"
1930—1934	Разработка метода ускоренной отделки шелка на бобинах	"
1932—1935	Разработка метода ускоренной отделки шелка в куличах	СССР
1930—1934	Получение высокопрочного вискозного шелка путем формования на концентрированной серной кислоте	Австрия
1936—1940	Получение различных типов штапельного волокна (упрочненного, извитого, с низким водопоглощением и т. д.)	Германия
1936—1940	Получение вискозного шелка методом непрерывного формования и отделки	США
1938—1910	Организация производства вискозной кордной нити	США, Германия
1944—1948	Получение вискозной кордной нити методом непрерывного формования и отделки	СССР
1946—1950	Получение вискозного раствора в одном аппарате	"
1948—1950	Получение штапельного волокна с периодическими утонениями	"
1952—1954	Получение высокопрочной кордной нити (50—60 км разрывной длины)	Франция, США
1950—1957	Разработка новых методов обезвреживания вискозного производства	СССР

2. СХЕМА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Технологический процесс производства вискозного волокна, как и других видов искусственных волокон, состоит из следующих основных стадий:

- а) получение прядильного раствора,
- б) формование волокна,
- в) отделка полученного волокна.

Получение вискозного волокна осуществляется по следующей схеме. Древесная целлюлоза (обычно в листах) обрабатывается 18%-ным раствором едкого натра (процесс мерсеризации). При этой обработке образуется новое химическое соединение — щелочная целлюлоза. По окончании процесса мерсеризации, продолжающегося 45—60 мин., щелочная целлюлоза отжимается от избытка щелочи

и поступает на измельчение. Измельчение листов щелочной целлюлозы необходимо для увеличения поверхности целлюлозного материала с целью повышения скорости и равномерности взаимодействия его с сероуглеродом при последующей реакции ксантогенирования. Измельченная щелочная целлюлоза выдерживается в течение длительного времени (15—30 час.) при постоянной температуре (25—30°). При этом процессе, так называемом предварительном созревании щелочной целлюлозы, в результате окисления кислородом воздуха в щелочной среде происходит дополнительное понижение степени полимеризации целлюлозы, что обеспечивает необходимую вязкость получаемого в дальнейшем вязкого раствора.

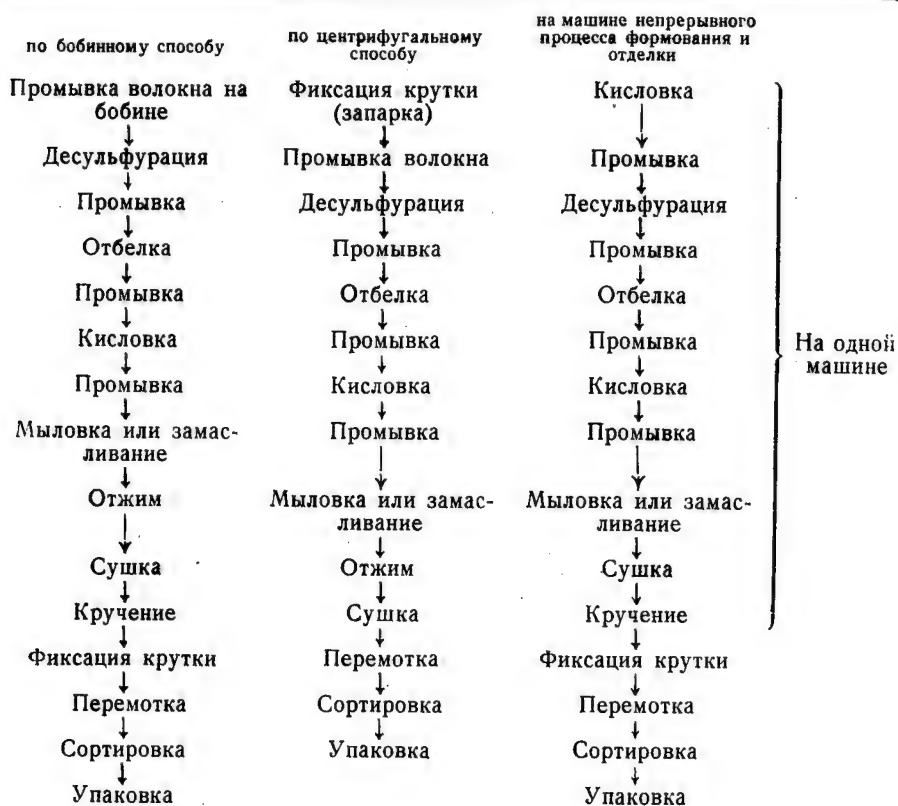
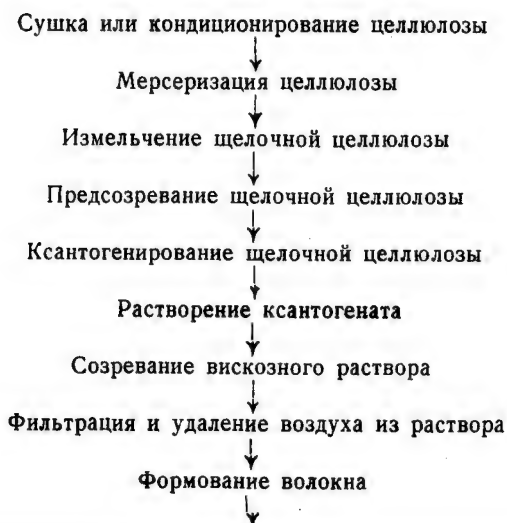
По окончании предварительного созревания щелочная целлюлоза обрабатывается сероуглеродом (процесс ксантогенирования). Образуется ксантогенат целлюлозы — натриевая соль сложного кислого эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты. При растворении ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе едкого натра получается вязкий прядильный раствор — вязкозный раствор, который фильтруют и затем выдерживают в течение 20—40 час. В этот период так называемого созревания вязкозного раствора происходит ряд химических и физико-химических процессов, облегчающих последующее формование волокна из раствора. Для формования волокна вязкозный раствор продавливается через отверстия фильера и поступает в раствор серной кислоты и сульфатов, так называемую прядильную ванну. При действии серной кислоты ксантогенат целлюлозы разлагается и происходит регенерация целлюлозы. Образующаяся целлюлозная нить (вязкозное волокно) отмывается от кислоты и солей и затем проходит ряд отделочных операций, при которых удаляется удержанная на волокне сера (десульфурация), разрушаются пигменты, окрашивающие волокно (отбелка), и повышается мягкость волокна (мыловка, замасливание). Кручение нити происходит, в зависимости от аппаратного оформления процесса, при формовании волокна или после формования. По окончании отделки нити высушивают, перематывают, сортируют, упаковывают и отправляют для переработки на текстильные фабрики (см. схему на стр. 225).

Путем переработки вязкозных растворов получают все три основных вида искусственных волокон — искусственный шелк, кордная нить и штапельное волокно, а также вязкозная пленка.

Не все из указанных операций одинаково обязательны и необходимы. При рационализации технологического процесса отдельные операции могут быть исключены из общего цикла.

Значительное увеличение масштабов производства вязкозного волокна и повышение производственной мощности отдельных заводов привели к необходимости изменения аппаратного оформления процесса, особенно в химическом корпусе (получение вязкозного раствора). Применяемые на всех заводах вязкозного волокна аппараты периодического действия, рассчитанные на одновременную обработку 200—300 кг целлюлозы, все больше заменяются высокопроизводительными аппаратами непрерывного действия или аппа-

Схема производства вискозного шелка



ратами, в которых происходит обработка значительно больших партий целлюлозы — 800—1500 кг.

Более подробные данные, относящиеся к отдельным стадиям технологического процесса, приведены в соответствующих главах.

3. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Исходным материалом для производства вискозного волокна является целлюлоза, а важнейшими реагентами — едкий натр, сероуглерод и серная кислота. При производстве вискозного волокна расходуется также большое количество пара, электроэнергии и воды; это необходимо учитывать при выборе места строительства заводов. В табл. 41 приведены основные данные об удельном расходе сырья и вспомогательных материалов на производство вискозного волокна.

Таблица 41

Расход сырья и вспомогательных материалов на 1 т вискозного волокна

Сырье и материалы	Расход на 1 т	
	шелка	штапельного волокна
Целлюлоза в т:		
при 92% α-целлюлозы и 12%-ной влажности	1,17—1,20	1,14—1,17
в пересчете на абсолютно сухую целлюлозу с 90% α-цел- люлозы	1,108	1,03—1,067
Едкий натр в т:		
92%-ный	0,92—1,02	0,898—0,962
в пересчете на 100%-ный . . .	0,860—0,940	0,765—0,875
Сероуглерод в т	0,32—0,353	0,25—0,3
Серная кислота 100%-ная в т . . .	1,30—1,50	1,2—1,5
Пар в т:		
на технологические нужды . . .	40	45
на отопление и вентиляцию . . .	32	10
Электроэнергия в квт-ч:		
на технологические нужды . . .	5 400	1 740
на отопление и вентиляцию . . .	1 600	200
на электроосвещение	400	60
Холод в ккал/час	120 000	80 000
Вода в м³	1,1	0,9

Расход реагентов приведен при условии их частичной регенерации, как это имеет место в настоящее время на всех заводах вискозного волокна.

Эти удельные нормы расхода сырья и вспомогательных мате-

риалов могут и должны быть сокращены путем применения более совершенных и рациональных методов регенерации химикалий и более полного использования отходов. Так, например, на некоторых заводах вискозного штапельного волокна удельный расход H_2SO_4 снижен до 1,058 кг/кг волокна (считая на 100%-ную кислоту), а сероуглерода — до 0,227 кг/кг волокна.

Для производства вискозного волокна обычно применяется древесная сульфитная целлюлоза, удовлетворяющая приведенным выше техническим условиям. При производстве кордного волокна или при получении вискозного раствора в одном аппарате целесообразно применять облагороженную древесную целлюлозу, содержащую 92—94% α -целлюлозы. При получении вискозного раствора в одном аппарате, а также при интенсифицированном процессе получения вискозного прядильного раствора большой интерес представляет применение древесной целлюлозы более низкой степени полимеризации, из которой прядильный раствор может быть получен без дополнительной окислительной деструкции целлюлозы (предсозревание щелочной целлюлозы). Для этого степень полимеризации исходной целлюлозы должна составлять 550—600 вместо 800—1000 в обычной сульфитной целлюлозе, применяемой для производства вискозного волокна.

Целлюлоза, применяемая для производства вискозного волокна, может иметь различную форму. Обычно применяют целлюлозу в виде плотных листов (вес 1 м^2 — 400—600 г). Эта форма целлюлозного материала не является наилучшей. Изготовление плотных листов вызывает необходимость проведения дополнительных операций на целлюлозных заводах (формование листа на пресспатах). На заводах вискозного волокна применение плотных листов обуславливает замедление диффузии щелочи в целлюлозный материал в процессе мерсеризации. Необходимость применения целлюлозы в виде листов определяется аппаратным оформлением процесса мерсеризации — проведением этой операции и последующего отжима щелочной целлюлозы в ваннах-прессах, а также удобством транспортирования целлюлозы в листах. При получении щелочной целлюлозы по непрерывному методу или в одном аппарате необходимость применения целлюлозы в листах отпадает. В этом случае целесообразно применять целлюлозу в виде жгутиков или волокнистой массы.

Едкий натр, применяемый при мерсеризации целлюлозы и растворении ксантогената, должен содержать минимальное количество солей.

Едкий натр получается в основном путем электролиза по двум методам — ртутному и диафрагменному. Продукт, получаемый по ртутному методу, содержит меньше солей, в частности хлористого натрия, и в 10—15 раз меньше железа. Как правило, содержание железа в каустике, получаемом по ртутному методу, не превышает 0,0018%. Такое пониженное содержание значительно отражается, как показал опыт работы Киевского комбината, на свойствах получаемого вискозного раствора и условиях его перера-

ботки. Вязкий раствор, полученный при применении в процессе мерсеризации целлюлозы и растворения ксантогената целлюлозы ртутного каустика, имеет светло-желтый цвет и обладает значительно лучшей фильтруемостью. Количество сменяемых фильтров при проведении процесса формования волокна в одних и тех же условиях снижается в 1,5—2 раза, уменьшается также и удельный расход NaOH.

Поэтому в производстве вязкого волокна более целесообразно применять электролитический едкий натр, получаемый по ртутному методу.

Наиболее вредными примесями к NaOH являются гидраты окиси и, особенно, закиси железа. Эти вещества, легко адсорбируемые целлюлозой из раствора щелочи, применяемого для мерсеризации, повышают скорость предсозревания и затрудняют фильтрацию вязкого раствора. Поэтому содержание железа в едком натре должно быть минимальным.

В производстве вязкого волокна может применяться как твердый едкий натр, так и концентрированный водный раствор едкого натра, содержащий 600—660 г/л NaOH, так называемый жидкий каустик. Применение жидкого каустика имеет преимущества, заключающиеся в устранении выпаривания щелочи на заводах, производящих едкий натр, и последующего растворения твердого едкого натра на заводах вязкого волокна. При применении жидкого каустика упрощается оборудование содовой станции на заводах вязкого волокна. Однако транспортирование жидкого каустика на большие расстояния нецелесообразно. Поэтому в тех случаях, когда заводы вязкого волокна удалены от заводов, производящих едкий натр, больше чем на 500—600 км, более целесообразно применять твердый едкий натр. Применение жидкого каустика имеет и недостатки: повышенное содержание хлористого натрия и гидроокисей железа, а также застывание концентрированных водных растворов едкого натра при сравнительно высоких температурах (33%-ный раствор застывает при +7°, а 44%-ный раствор — при +10,7°), вследствие чего нередко возникает необходимость разогрева паром цистерн с каустиком при их разгрузке.

В табл. 42 приведены технические условия на едкий натр.

Таблица 42

Технические условия на едкий натр

Показатели	Твердый		Жидкий	
	сорт А	сорт Б	сорт А	сорт Б
Содержание NaOH, не менее . . .	95%	92%	610 г/л	610 г/л
Na ₂ CO ₃ в %, не более . . .	3,0	4,0	2,0	4,0
NaCl в %, не более . . .	1,5	3,75	2,0	4,0
Суммарное содержание окислов Fe, Al и Mn в %, не более	0,03	Не нормируется		

Приведенные в табл. 42 технические условия на NaOH, применяемый в вискозной промышленности, недостаточно жестки и уступают требованиям, предъявляемым к NaOH в вискозной промышленности за рубежом, в частности в отношении содержания железа, которое в ТУ вообще не нормируется. Содержание Fe в каустике, применяемом на большинстве зарубежных предприятий, не превышает 0,003 %, а содержание NaOH в техническом продукте — не ниже 96 %. Как было показано в последнее время [1], наличие небольших примесей КОН к NaOH значительно затрудняет использование NaOH в вискозной промышленности. Так, например, содержание в растворе NaOH, применяемом при мерсеризации целлюлозы, 1 % КОН приводит в одних и тех же условиях проведения процесса к получению плохо фильтрующихся и трудно перерабатываемых вискозных растворов [1]. Для объяснения этого интересного факта требуется проведение дополнительных исследований.

Серная кислота, применяемая в вискозном производстве, должна получаться преимущественно контактным способом и не содержать даже следов окислов азота.

Промышленность вискозного волокна является основным потребителем сероуглерода. Это обстоятельство, а также взрывоопасность сероуглерода и нежелательность транспортирования его на большие расстояния обуславливают целесообразность строительства сероуглеродных заводов на одной площадке с заводами вискозного волокна. Для производства вискозного волокна должен применяться сероуглерод, очищенный путем ректификации и удовлетворяющий следующим требованиям (по ОСТ 7101):

Цвет и прозрачность	Бесцветный
Удельный вес при 20°, не менее	1,265
Количество сероуглерода, которое должно перегоняться в интервале 46—47° при давлении 760 мм, в % объемн., не менее	98,5
Содержание примесей:	
серной и сернистой кислот	} Отсутствуют
сероводорода	
сероокиси углерода и других органических соединений серы	
нелетучего остатка в %, не более	
	0,01

Применение неперегнанного сероуглерода (сероуглерод-сырец), содержащего 2—3 % растворенной серы и сероводорода, в производстве вискозного волокна недопустимо.

Качество воды, расходуемой в больших количествах на различных стадиях технологического процесса производства вискозного волокна, имеет существенное значение для проведения процесса и для внешнего вида получаемого волокна.

К воде, расходуемой в вискозном производстве, предъявляются высокие требования. Вода должна быть прозрачной и бесцветной, не содержать окрашенных примесей, которые могут адсорбироваться на волокне и придавать ему нежелательную окраску. Вода

не должна содержать значительных количеств растворенных солей, в частности кальциевых и магниевых, наличие которых ухудшает фильтрацию вязкого раствора. При промывке и отделке может иметь место отложение солей на волокне, что приводит к образованию пятен.

Для получения воды, удовлетворяющей указанным требованиям, необходима специальная очистка воды, которая состоит из двух операций:

- 1) механическая очистка от взвешенных примесей (фильтрация и отстой);
- 2) химическая очистка от растворенных солей и органических веществ (коагуляция примесей из воды и ее умягчение по различным способам).

После умягчения жесткость воды не должна превышать $2-3^\circ$, что соответствует содержанию $20-30 \text{ мг СаО}$ в 1 л воды. Для некоторых обработок волокон снижают жесткость воды до $0,1-0,3^\circ$ путем очистки на катионообменных фильтрах. Подачу воды в производственные цехи желательно осуществлять не по железному трубопроводу, а по деревянным или гуммированным трубам.

Очистка воды производится на специальных водоумягчительных станциях, занимающих большое место в общем вспомогательном хозяйстве заводов искусственного волокна.

Умягченная вода, применяемая для приготовления вискозы и промывки вязких волокон и пленки, должна удовлетворять следующим условиям:

Цветность в град.	0
Прозрачность по кресту в см	Больше 200
Окисляемость в мг/л O_2	До 4
Жесткость общая в $^\circ\text{Н}$	До 0,1
Щелочность бикарбонатная в $^\circ\text{Н}$	Не выше 12
pH	7,2—7,5
Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 в мг/л	До 0,05
Содержание марганца в мг/л	До 0,03

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bartunek, Das Papier, 9, № 11—12, 254 (1955).

Глава IX

ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Цикл производственных процессов, относящихся к получению щелочной целлюлозы и подготовке ее к ксантогенированию, можно разделить на следующие операции:

- 1) подготовка целлюлозы к процессу мерсеризации;
- 2) мерсеризация целлюлозы;
- 3) измельчение щелочной целлюлозы;
- 4) дополнительная деструкция щелочной целлюлозы (процесс предсозревания).

1. ПОДГОТОВКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ К ПРОЦЕССУ МЕРСЕРИЗАЦИИ

Целлюлоза, поступающая на заводы вискозного волокна, обычно проходит перед мерсеризацией следующие операции:

- а) смеска целлюлозы различных партий,
- б) гофрировка целлюлозных листов (в случае необходимости — дополнительная резка),
- в) кондиционирование целлюлозы по влажности.

При комбинировании на одной площадке завода вискозного волокна и целлюлозного завода, как это намечается на ближайшие годы при строительстве ряда заводов вискозного штапельного волокна, и выпуске с целлюлозного завода целлюлозы, имеющей влажность 50—60 % и поступающей непосредственно на мерсеризацию, проведение этих операций излишне.

Смеска целлюлозы различных партий

Как уже указывалось, равномерность и однородность целлюлозного материала — одно из необходимых условий нормального проведения технологического процесса получения искусственного волокна. Существующие методы выделения целлюлозы часто не обеспечивают требующейся однородности материала. Целлюлоза разных партий, а иногда и разных кип в одной и той же партии может различаться по молекулярному весу и реакционной способности, а также по содержанию примесей. Для повышения однород-

ности целлюлозы, направляемой в производство, на заводах искусственного волокна производится смеска целлюлозы из отдельных кип *. Чем больше количество целлюлозы, включаемой в смеску, тем больше вероятность получения после смески однородной партии целлюлозы, направляемой на мерсеризацию. Обычно смешивают 20—40 кип. На смешивание можно пускать только те партии целлюлозы, которые по основным показателям заметно не различаются между собой.

Смеска целлюлозы обычно производится на вращающемся круге. На круг диаметром 6 м (рис. 50), разделенный на 20 секто-

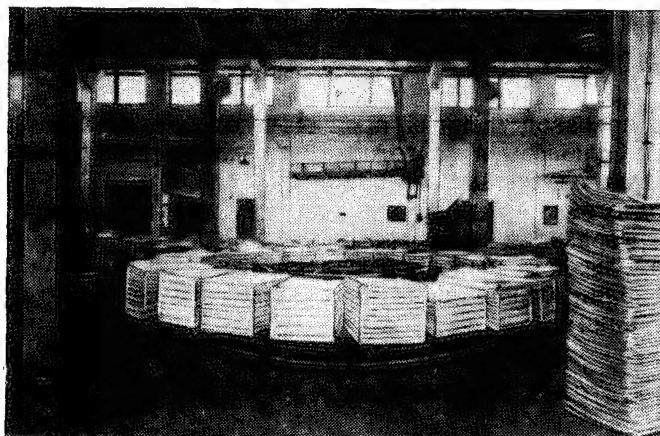


Рис. 50. Смеска целлюлозы на круге

ров, укладывают вручную или при помощи тельфера 20—40 кип целлюлозы весом 150 кг каждая. По окончании загрузки приводят круг в движение со скоростью 0,75—1,5 об/мин. При вращении круга работница снимает с каждого сектора по несколько листов и укладывает их в тележки.

При применении для мерсеризации аппаратов больших размеров или при непрерывном методе получения щелочной целлюлозы размер партий увеличивают и смешивание целлюлозы производят не отдельными листами, а пачками, при непрерывном же методе мерсеризации в массе — даже целыми партиями.

Резка и гофрировка листов целлюлозы

Цель этих операций — повышение равномерности сушки и мерсеризации целлюлозы. Они не являются необходимыми, и целесообразность их осуществления определяется условиями работы на отдельных заводах.

* В тех случаях, когда в результате правильной организации технологического процесса на целлюлозных заводах обеспечивается выпуск целлюлозы, достаточно равномерной по основным показателям, эта операция является излишней.

Целлюлоза поступает на заводы в виде листов размером 600×800 мм и разрезается на машине с дисковыми ножами или на резальных станках гильотинного типа на листы размером 600×400 мм, которые загружаются в мерсеризационный пресс. С уменьшением величины листа повышается равномерность диффузии щелочи при мерсеризации и облегчается загрузка и выгрузка листов из прессы.

Гофрировка целлюлозных листов производится на специальных машинах, имеющих два рифленых вала, между которыми пропускается лист целлюлозы. При работе с гофрированными листами устраняется возможность плотного соприкосновения листов друг с другом и поэтому ускоряются процессы сушки и мерсеризации.

Кондиционирование целлюлозы по влажности

Кондиционирование целлюлозы, т. е. выравнивание ее влажности в пределах партии, имеет существенное значение для нормального проведения процесса мерсеризации.

Для мерсеризации целлюлозы важно не абсолютное содержание влаги в целлюлозном материале, а постоянство этой величины и равномерность распределения влаги. Для получения щелочной целлюлозы можно применять при соответствующем изменении начальной концентрации щелочи при мерсеризации как влажную целлюлозу, содержащую 50 % влаги и выше *, так и сильно подсушенную целлюлозу с влажностью 4—5 %. Необходимо только, чтобы колебания влажности в пределах партии целлюлозы не превышали 2—3 %.

Более значительные колебания влажности вызывают при мерсеризации затруднения, заключающиеся в следующем:

1) различная степень разбавления щелочи, диффундирующей внутрь листа, следовательно, неодинаковая концентрация NaOH в разных местах листа к концу процесса мерсеризации и в результате — неоднородность получаемой щелочной целлюлозы по составу;

2) различная степень набухания целлюлозы в растворе щелочи и, как следствие, неодинаковое содержание щелочи в отдельных участках листа, что может привести к неравномерному отжиму щелочной целлюлозы;

3) различная скорость диффузии гемицеллюлоз из целлюлозного материала в ванну, вследствие чего удаление их из целлюлозы при мерсеризации происходит неодинаково в разных частях листа.

Указанные обстоятельства понижают равномерность мерсеризации целлюлозы и последующего отжима щелочной целлюлозы. Для устранения этого необходимо в максимально возможной степени уменьшить колебания влажности в целлюлозном материале.

При правильно организованном процессе сушки целлюлозы на целлюложном заводе, транспортировке ее в хорошо запакованных

* При мерсеризации целлюлозы в листах применение влажной целлюлозы нецелесообразно.

кипах и в закрытых вагонах влажность целлюлозы колеблется в пределах 7—11%; выравнивание влажности в этих случаях является сравнительно простой операцией, специального подсушивания не требуется. Поэтому на большинстве заводов вискозного волокна сушка целлюлозы не производится.

При более значительных колебаниях влажности (в пределах 5—20%) целесообразно подсушивать целлюлозу перед мерсеризацией.

Подсушивание целлюлозы путем длительного выдерживания (24—48 час.) в помещении с определенной влажностью и постоянной температурой, производившееся 20—25 лет назад на некоторых предприятиях, на современных больших заводах вискозного волокна не представляется возможным. В настоящее время подсушивание целлюлозы, в тех случаях когда оно имеет место, осуществляется только в сушилках.

Сушка целлюлозы. При установлении параметров процесса подсушивания целлюлозы основное значение имеют: температура сушки, допускаемая влажность целлюлозы после сушки и аппаратное оформление процесса.

Как правило, сушку целлюлозы, применяемой для производства вискозного волокна, производят при температуре не выше 60—70°, так как при более высокой температуре возможно понижение реакционной способности целлюлозы («ороговение» целлюлозы). Сущность этого явления недостаточно выяснена. По-видимому, при повышении температуры сушки имеет место более полное испарение влаги с поверхности целлюлозного листа. В результате почти полного удаления влаги расстояние между отдельными макромолекулами или их звеньями уменьшается и число водородных связей между гидроксильными группами макромолекул целлюлозы увеличивается. Чем больше число водородных связей между макромолекулами целлюлозы, тем труднее протекает диффузия реагентов внутрь волокна.

Высказываемые иногда предположения, что сушка целлюлозы при 80—100° вызывает ее деструкцию, не обоснованы [1].

В настоящее время нет экспериментальных данных, исчерпывающе освещающих вопрос об оптимальной температуре сушки целлюлозы в вискозном производстве.

Аппаратура и режим сушки. Целлюлозу в большинстве случаев сушат в тоннельных сушилках. Обычно такая сушилка имеет 3—4 зоны. Температура в первой зоне 50—60°, во второй 45—50°; третья зона — охладительная. На некоторых заводах применяется другой режим сушки, при котором температура в зонах сушилки последовательно повышается от 30° в первой зоне до 60° в четвертой, а охладительная зона отсутствует. Однако такой режим сушки менее целесообразен.

Продолжительность сушки в сушилке 100—120 мин. Сушка целлюлозы производится теплым воздухом. Воздух прогоняется вентилятором через калориферы и омывает листы целлюлозы. Производительность сушилки около 7500 кг целлюлозы в сутки при

влажности исходной целлюлозы до 20% и температуре сушки 60°. При применении гофрированной целлюлозы скорость сушки увеличивается и производительность сушилок повышается до 10 тыс. кг в сутки. Расход пара составляет 2—3 кг на 1 кг испаряемой влаги.

По окончании сушки листы целлюлозы с целью охлаждения и выравнивания влажности выдерживаются на стеллажах в течение 6—12 час. При влажности воздуха в цехе 65% содержание влаги в целлюлозном материале после выдерживания составляет 5—6%.

Более целесообразно увлажнение целлюлозы до кондиционной влажности после сушки производить в специальной увлажнительной зоне в сушилке.

Имеется ряд конструкций сушильных агрегатов с дополнительными зонами, при прохождении через которые происходит охлаждение и увлажнение целлюлозных листов.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (МЕРСЕРИЗАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ)

Образование щелочной целлюлозы при действии концентрированных растворов едкого натра на целлюлозу (процесс мерсеризации) — одна из основных стадий технологического процесса получения вискозного прядильного раствора.

Сущность процесса мерсеризации

При действии на целлюлозу концентрированных растворов едкого натра происходит ряд химических и физико-химических процессов, основными из которых являются:

а) частичное разрушение более прочных межмолекулярных связей между макромолекулами целлюлозы, в частности водородных связей, и соответствующее повышение растворимости получаемых эфиров целлюлозы;

б) образование нового химического соединения — щелочной целлюлозы;

в) набухание целлюлозы в щелочи;

г) вымывание низкомолекулярных полисахаридов (гемицеллюлоз);

д) некоторое понижение молекулярного веса целлюлозы в результате окислительной деструкции (действие кислорода воздуха в присутствии щелочи).

Подробные данные о химических процессах, протекающих при действии концентрированных растворов NaOH на целлюлозу, приводятся в курсе химии высокомолекулярных соединений и изложены в специальных монографиях (см. например [2]).

Ниже приводятся только краткие сведения о составе и свойствах получаемой щелочной целлюлозы:

1. При действии на целлюлозу концентрированных растворов NaOH образуется новое химическое соединение — щелочная цел-

люлоза. Щелочная целлюлоза обладает рентгенограммой, отличающейся от рентгенограммы исходной целлюлозы.

2. Одновременно происходит разрыв большего или меньшего числа водородных связей между макромолекулами целлюлозы, что является одним из основных факторов, обуславливающих получение растворимого ксантогената целлюлозы, образующегося при последующем действии сероуглерода на щелочную целлюлозу.

Разрыв некоторого числа водородных связей между макромолекулами целлюлозы доказывается [3]:

а) повышением гигроскопичности целлюлозы, регенерированной из щелочной целлюлозы, в результате разрыва водородных связей, образующихся взаимным насыщением гидроксильных групп в природной целлюлозе;

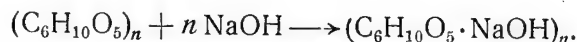
б) повышением значений интегральных теплот смачивания и растворения гидратцеллюлозы по сравнению с природной целлюлозой;

в) результатами исследования инфракрасных спектров поглощения природной целлюлозы и гидратцеллюлозы, регенерированной из щелочной целлюлозы; этот метод дает возможность приблизительно характеризовать число водородных связей в препарате целлюлозы.

3. Количество гидроксильных групп, реагирующих со щелочью при образовании щелочной целлюлозы, изменяется в зависимости от условий проведения процесса (концентрация NaOH, температура, характер среды). Для препаратов щелочной целлюлозы, полученных при обычных условиях проведения процесса, значения γ составляют 100—150.

4. При действии концентрированных растворов едкого натра на целлюлозу может образовываться как алкогольат, так и молекулярное соединение целлюлозы и щелочи. Образование алкогольата целлюлозы происходит, по-видимому, при взаимодействии щелочи с вторичной OH-группой, находящейся в элементарном звене в положении 2. Эта группа, которая находится в α -положении к глюкозидной связи, обладает более кислыми свойствами, чем OH-группы простых спиртов.

Остальные, менее кислые OH-группы молекул целлюлозы образуют при взаимодействии с щелочью молекулярное соединение по схеме:



Минимальная концентрация щелочи, при которой происходит образование щелочной целлюлозы, характеризующееся появлением новой рентгенограммы, зависит от температуры, характера исходной целлюлозы и применяемой щелочи. Чем ниже температура, тем меньше концентрация щелочи, при которой образуется щелочная целлюлоза. Так, например, при $+20^\circ$ щелочная целлюлоза с $\gamma > 100$, имеющая рентгенограмму, отличающуюся от рентгенограммы исходной целлюлозы, образуется при действии на целлюлозу 16—18%-ных растворов NaOH, а при -5° концентрация NaOH

в растворе, необходимая для образования щелочной целлюлозы с такой же величиной γ , может быть понижена до 10—12%.

Щелочная целлюлоза образуется и при действии на целлюлозу эквимоллярных растворов гидроокисей других щелочных металлов.

Интересно отметить, что, по данным Бартунека [4], растворимый ксантогенат целлюлозы образуется при действии CS_2 только на щелочную целлюлозу, полученную обработкой целлюлозы концентрированным раствором NaOH . При этерификации щелочной целлюлозы, образованной действием раствора KOH или LiOH на целлюлозу, ксантогенат целлюлозы той же степени этерификации не растворяется полностью в разбавленном растворе щелочи.

5. При действии на целлюлозу растворов щелочи происходит сильное набухание, обусловливаемое сольватацией гидроксильных групп. Набухание необходимо как для вымывания из целлюлозного материала низкомолекулярных фракций полисахаридов, так и для равномерной диффузии сероуглерода внутрь целлюлозного волокна при последующем ксантогенировании.

При характеристике степени набухания целлюлозы необходимо различать степень набухания целлюлозного волокна и степень набухания листов целлюлозы, обычно применяемых в качестве исходного материала при получении вискозного волокна. В ряде случаев эти показатели не совпадают. Степень набухания целлюлозного листа зависит не только от сольватации гидроксильных групп макромолекул целлюлозы, но и от капиллярной конденсации воды в целлюлозном листе. Изменяя плотность целлюлозного листа, можно изменять его набухание при одной и той же степени набухания волокна.

Набухание целлюлозного волокна в щелочи зависит от степени гидратации ионов щелочного металла, гидроокись которого взаимодействует с OH -группами макромолекул целлюлозы. Чем больше гидратация этих ионов, т. е. чем больше количество молекул воды, связанных ионами щелочного металла, тем больше величина сольватного слоя, больше расстояние между макромолекулами и выше степень набухания целлюлозы.

Гидратация ионов щелочных металлов и, следовательно, степень набухания волокна зависят от температуры, концентрации щелочи и наличия примесей и солей в растворе.

NaOH образует с водой гидраты различного состава. Максимальное количество воды, которое может связывать молекула NaOH , соответствует образованию гидрата состава $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Эти гидраты образуются при концентрации NaOH в растворе 23—24% [5]. В растворах NaOH такой концентрации нет свободной воды (вся вода связана в виде гидратов).

При повышении температуры гидратация ионов понижается в результате повышения интенсивности теплового движения молекул воды, связанных в гидратном слое. Соответственно уменьшается величина гидратного слоя. Поэтому при повышении температуры степень набухания целлюлозы в растворе щелочи уменьшается.

При повышении концентрации щелочи в растворе выше определенного предела гидратация ионов щелочных металлов понижается.

Этот факт объясняется «конкуренцией» между отдельными ионами за количество связанной воды, так как в концентрированных водных растворах электролитов вся вода связывается в гидратных слоях. При увеличении числа ионов в концентрированном растворе электролита гидратация вновь введенных ионов происходит за счет частичной дегидратации ионов, уже имевшихся в растворе, и степень гидратации этих ионов соответственно понижается.

Следовательно, при повышении концентрации щелочи в растворе выше известного предела, при котором вся вода связана в гидратных слоях ионов, соответственно уменьшается набухание целлюлозы. Максимальное набухание целлюлозы происходит при такой концентрации щелочи в растворе, при которой гидратная оболочка ионов имеет наибольшую величину. При 20° наиболее сильное набухание сульфитной целлюлозы происходит в 10—12%-ном растворе NaOH.

Аналогично концентрации щелочи влияет на набухание содержание солей в растворе. При повышении содержания солей гидратация ионов щелочного металла понижается и соответственно уменьшается степень набухания целлюлозы.

Существенное влияние на набухание целлюлозы в растворах щелочи оказывает характер применяемой целлюлозы и условия ее выделения из древесины. До настоящего времени нет достаточной ясности в вопросе о влиянии условий варки, отбелки и облагораживания древесной целлюлозы на ее набухание в щелочи, несмотря на большое практическое значение этого вопроса. Известно, что при одних и тех же показателях, характеризующих состав и физико-химические свойства целлюлозы, степень набухания ее в щелочи может различаться в 1,5—2 раза. Набухание целлюлозы в щелочи, по-видимому, тем больше, чем полнее произошло в процессе выделения и подготовки целлюлозы разрушение морфологической структуры волокна и разрыв водородных или химических связей между макромолекулами.

Высокая степень набухания (больше, чем шестикратное весовое набухание) нежелательна, так как с этим связано значительное снижение прочности листов целлюлозы при мерсеризации; иногда происходит даже расползание листов, вследствие чего затрудняется отжим щелочной целлюлозы после мерсеризации. Еще большие затруднения возникают при применении целлюлозы высокой степени набухания для получения вязкозных растворов в одном аппарате.

Применение мало реакционноспособной целлюлозы с низким набуханием в щелочи (весовое набухание ниже 3) также нежелательно, так как при этом затрудняются равномерная пропитка целлюлозы раствором щелочи и равномерное вымывание низкомолекулярных полиоз (гемицеллюлоз) из волокна.

Оптимальная степень набухания (весовое набухание) вязкозной целлюлозы в 18%-ном растворе щелочи составляет:

- а) при получении щелочной целлюлозы в прессах — 5—6;
- б) при получении щелочной целлюлозы по непрерывному методу — 4—5;
- в) при получении вязкозного раствора в одном аппарате — 3—4.

При обработке целлюлозы концентрированным раствором едкого натра происходит вымывание низкомолекулярных полисахаридов, находящихся в целлюлозном волокне. Диффузия этих полисахаридов (гемицеллюлоз) в раствор щелочи происходит медленно, поэтому продолжительность процесса мерсеризации определяется временем, необходимым для вымывания гемицеллюлоз*. Чем меньше гемицеллюлоз содержится в целлюлозном материале, тем быстрее происходит их вымывание и тем меньше время, требующееся для мерсеризации. Поэтому при применении хлопковой целлюлозы или облагороженной древесной целлюлозы процесс мерсеризации заканчивается быстрее, чем при применении древесной целлюлозы, содержащей 87—89% α -целлюлозы.

При установлении параметров процесса мерсеризации необходимо учитывать, что при действии щелочи на целлюлозу в присутствии воздуха всегда происходит снижение молекулярного веса целлюлозы. Этот процесс протекает тем интенсивнее, чем больше время и выше температура мерсеризации. При обычных условиях проведения процесса мерсеризации степень полимеризации целлюлозы понижается на 15—20%.

Основные параметры процесса мерсеризации

Основными параметрами, определяющими условия проведения процесса мерсеризации и свойства получаемой щелочной целлюлозы, являются: а) время мерсеризации, б) температура, в) концентрация NaOH в растворе, г) модуль ванны, д) форма целлюлозного материала, е) степень отжима щелочной целлюлозы.

Все установленные параметры технологического процесса, в частности процесса мерсеризации, должны точно соблюдаться. Незначительные отклонения по отдельным параметрам приводят к получению нестандартной щелочной целлюлозы и, как следствие, к получению вязких растворов, различающихся между собой по отдельным показателям. Поэтому тщательное соблюдение параметров технологического процесса, являющееся одним из основных показателей культуры производства, обязательно для получения высококачественного вязкого волокна.

Остановимся на анализе влияния каждого из этих параметров**.

Время мерсеризации. Продолжительность мерсеризации устанавливается исходя из необходимости осуществления основных процессов, происходящих при действии концентрированных растворов щелочи на целлюлозу.

* Значительное количество низкомолекулярных полиоз удаляется из целлюлозного листа не в процессе мерсеризации, а при последующем отжиме щелочной целлюлозы.

** Приводимые ниже параметры процесса мерсеризации даны применительно к проведению процесса в ваннах-прессах. При проведении мерсеризации в одном аппарате или при осуществлении непрерывной мерсеризации отдельные параметры могут существенно изменяться.

К этим процессам относятся:

- 1) разрыв большего или меньшего числа межмолекулярных связей;
- 2) образование нового соединения — щелочной целлюлозы;
- 3) набухание целлюлозы;
- 4) вымывание низкомолекулярных полисахаридов (гемицеллюлоз).

Первые три процесса, определяемые скоростью диффузии едкого натра внутрь целлюлозного листа, происходят очень быстро и заканчиваются в течение 2—5 мин.

Скорость диффузии щелочи внутрь целлюлозного листа в значительной степени зависит от плотности листа и может существенно изменяться для различных партий целлюлозы. Так, например, продолжительность смачивания щелочью листов целлюлозы разных партий может различаться в 4—5 раз [6].

Вымывание гемицеллюлоз происходит значительно медленнее; длительность этого процесса и определяет продолжительность мерсеризации. Вымывание гемицеллюлоз при обычно принятом времени мерсеризации (45—60 мин. в ваннах-прессах) не доходит до конца. Это подтверждается тем, что отжимная щелочь, т. е. щелочь, впитанная материалом и удаляемая из целлюлозных листов при отжиме, содержит значительно больше гемицеллюлоз, чем сливная щелочь (т. е. щелочь, заполняющая ванну и сливаемая по окончании мерсеризации). В производственных условиях при мерсеризации в прессах концентрация гемицеллюлоз составляет около 20 г/л в отжимной щелочи и 10—12 г/л в сливной щелочи.

Если в процессе мерсеризации происходит циркуляция щелочи или производится шевеление листов в ванне, различие в концентрации гемицеллюлоз и едкого натра в сливной и отжимной щелочи становится значительно меньше. В таких условиях происходит также и выравнивание температуры целлюлозы и щелочи, и щелочная целлюлоза получается более равномерной.

В результате взаимодействия между щелочью и целлюлозой в начальной стадии процесса выделяется значительное количество тепла.

Для уменьшения разницы в температуре и концентрации щелочи в отдельных местах ванны желательно обеспечить циркуляцию щелочи в ванне или увеличить расстояние между листами. Чем плотнее установлены листы в ванне, тем менее равномерно протекает процесс мерсеризации. Циркуляцию щелочи наиболее целесообразно осуществлять в таких условиях, чтобы жидкость в ванне имела движение снизу вверх. При такой схеме циркуляции происходит удаление из листов целлюлозы пузырьков воздуха, затрудняющих диффузию щелочи внутрь листа.

На рис. 51 схематически показано изменение свойств целлюлозы в зависимости от времени мерсеризации. В процессе мерсеризации происходит понижение значений медного и иодного чисел целлюлозы вследствие вымывания низкомолекулярных фракций, а также вслед-

ствие того, что в щелочной среде альдегидные группы легко окисляются до карбоксильных групп.

Продолжительность мерсеризации целлюлозы в листах в мерсеризационном прессе составляет 45—60 мин. Общий цикл работы ванны-пресса, включая загрузку и выгрузку, — 1,5—2 часа. При изменении формы целлюлозного материала (целлюлоза в виде рыхлой массы), применении облагороженной целлюлозы и изменении аппаратного оформления процесса продолжительность мерсеризации может быть сокращена до 10—15 мин.

Температура мерсеризации. Влияние температуры мерсеризации схематически показано на рис. 52.

При повышении температуры мерсеризации концентрация щелочи, необходимая для получения щелочной целлюлозы, повышается. Это объясняется увеличением скорости гидролиза образующейся щелочной целлюлозы. Так, например, при температуре мерсеризации 20° получение щелочной целлюлозы, образующей после обра-

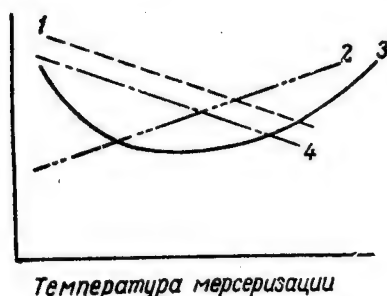


Рис. 52. Влияние температуры мерсеризации на свойства щелочной целлюлозы:

1 — степень полимеризации; 2 — минимальная концентрация щелочи, необходимая для образования щелочной целлюлозы; 3 — количество удаляемых гемицеллюлоз; 4 — степень набухания

С увеличением температуры мерсеризации повышается количество соды в мерсеризационном растворе (в результате более интенсивного взаимодействия щелочи с углекислотой воздуха).

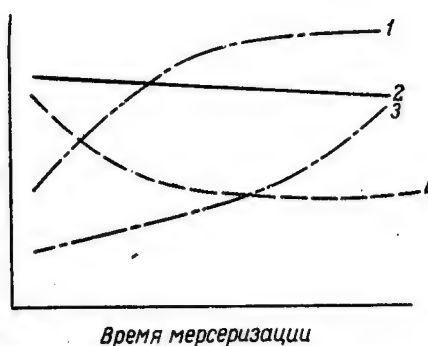


Рис. 51. Влияние времени мерсеризации на свойства щелочной целлюлозы.

1 — количество удаляемых гемицеллюлоз; 2 — степень полимеризации целлюлозы; 3 — содержание карбоксильных групп; 4 — медное или иодное число

ботки сероуглеродом полностью растворимый ксантогенат, происходит при действии на целлюлозу 18%-ного раствора NaOH (216 г/л), а при температуре мерсеризации 40° концентрация щелочи в растворе должна быть повышена до 20—22%. Наоборот, при понижении температуры мерсеризации до 5° концентрация щелочи может быть понижена до 14%.

При повышении температуры увеличивается скорость окислительного распада целлюлозы в щелочной среде и соответственно уменьшаются степень полимеризации целлюлозы и вязкость получаемых вязкозных растворов.

Следовательно, при мерсеризации целлюлозы в прессах повышение температуры выше 25° нецелесообразно.

Понижение температуры мерсеризации ниже $15-16^{\circ}$ при проведении процесса в прессах также нецелесообразно: хотя при этом и улучшается вымывание низкомолекулярных фракций, но повышается набухание целлюлозы и увеличивается опасность распада листов ее. Обычно мерсеризацию проводят при температуре 20° . Ввиду влияния температуры на условия проведения процесса целесообразно, а в ряде случаев необходимо (особенно в летнее время), производить темперирование (выравнивание температуры) щелочи с тем, чтобы колебания температуры щелочи, поступающей на мерсеризацию, не превышали $\pm 1^{\circ}$. Существенное значение имеет и постоянство температуры целлюлозы, поступающей на мерсеризацию.

Концентрация едкого натра. Концентрация NaOH в мерсеризационной щелочи определяется в основном количеством и характером связей между макромолекулами целлюлозы, которые должны быть разрушены в процессе мерсеризации.

При установлении начальной концентрации щелочи для мерсеризации необходимо учитывать, что в процессе мерсеризации происходит понижение концентрации щелочи в растворе как в результате разбавления щелочи влагой, содержащейся в целлюлозном материале, так и вследствие избирательного связывания щелочи целлюлозой. Так как выравнивание концентрации щелочи в ванне происходит сравнительно медленно даже при циркуляции щелочи, то в отдельных местах, особенно внутри целлюлозных листов, понижение концентрации щелочи может быть сравнительно велико (на $15-20$ г/л), и начальная концентрация щелочи должна быть соответственно увеличена. При применении целлюлозы в виде массы, а не в листах, выравнивание концентрации щелочи происходит быстрее, и начальная концентрация может быть несколько понижена.

При применении в качестве исходного материала сульфитной целлюлозы с нормальной реакционной способностью и температуре мерсеризации 20° необходимо обрабатывать целлюлозу раствором, содержащим $220-230$ г/л NaOH, а при применении сульфитной целлюлозы с пониженной реакционной способностью концентрация щелочи должна быть повышена до 240 г/л. Дальнейшее повышение концентрации щелочи не дает технологических преимуществ и экономически нецелесообразно.

По данным Бартунека [7], при повышении концентрации NaOH при мерсеризации до $22-24\%$ растворимость получаемых ксантогенатов целлюлозы уменьшается и соответственно ухудшается фильтруемость вязких растворов. Это объясняется тем, что, как уже указывалось выше, при такой концентрации щелочи в растворе уже нет свободной воды, поэтому при последующем ксантогенировании CS_2 не может постепенно растворяться в воде. Диффузия CS_2 к макромолекулам целлюлозы или их агрегатам в этих условиях происходит очень медленно и неравномерно, что и приводит к образованию плохо растворимого ксантогената.

Понижение концентрации щелочи при мерсеризации может быть осуществлено при применении в качестве исходного материала целлюлозы с меньшим числом водородных связей между макромолекулами (гидратцеллюлоза) или целлюлозы, предварительно подвергнутой механической деструкции, а также в том случае, когда мерсеризация производится при пониженных температурах.

Модуль ванны. Отношение объема жидкости к весу обрабатываемой целлюлозы (в литрах на килограмм) называется модулем ванны. Модуль ванны при мерсеризации определяется в основном формой целлюлозного материала и аппаратным оформлением процесса.

В отношении применяемого модуля ванны все методы мерсеризации целлюлозы могут быть разделены на две группы:

а) мерсеризация с малыми модулями ванны — без удаления избытка щелочи после окончания процесса;

б) мерсеризация с большими модулями ванны, причем после окончания мерсеризации избыток щелочи сливается и отжимается от образовавшейся щелочной целлюлозы.

Метод мерсеризации целлюлозы с малыми модулями, имеющий значительные технико-экономические преимущества, применяется при получении вязкого раствора в одном аппарате. В этом случае количество щелочи, заливаемой в аппарат, должно быть установлено исходя из необходимости полного и равномерного набухания целлюлозы; модуль ванны составляет 3—4.

Мерсеризация с большими модулями применяется при получении щелочной целлюлозы в ваннах-прессах и при осуществлении метода непрерывного получения щелочной целлюлозы.

При мерсеризации листовой целлюлозы в ваннах-прессах применяется обычно модуль ванны 18—20, что обеспечивает полное набухание целлюлозы и возможность циркуляции жидкости. Дальнейшее увеличение модуля ванны нецелесообразно, так как при этом уменьшается загрузка целлюлозы в пресс и соответственно понижается производительность этого аппарата; увеличение модуля ванны вызывает также увеличение размеров содовой станции.

При понижении модуля ванны (например, до 12—15) производительность мерсеризационного пресса соответственно повышается, однако в большинстве случаев это нецелесообразно и практически неприемлемо. Основным недостатком мерсеризации листовой целлюлозы при пониженном модуле ванны является уменьшение расстояния между листами в ванне и, как следствие, понижение равномерности обработки целлюлозы щелочью и ухудшение фильтруемости получаемых вязких растворов. При мерсеризации в прессах с малым модулем или при неравномерном расположении листов в прессе на листах могут появляться так называемые желтые пятна, указывающие на наличие неполностью промерсеризованных участков. В тех местах целлюлозного листа, где имеются желтые пятна, содержание щелочи на 20—40 % ниже нормального. В дальнейшем щелочная целлюлоза из этих участков листа ксантогенируется неравномерно и дает плохо растворимый ксантогенат. Это может быть

одной из причин получения плохо фильтрующихся вязких растворов. Поэтому соблюдение определенного расстояния между листами целлюлозы в прессе, т. е. строго постоянное количество целлюлозы, приходящейся на 1 м длины пресса, является одним из важных условий нормального проведения процесса мерсеризации. На 1 м длины пресса загружают 36—38 кг целлюлозы в листах размером 600×400 мм.

При мерсеризации целлюлозы в виде массы модуль ванны может изменяться в широких пределах, в зависимости от содержания низкомолекулярных фракций и типа аппарата. При получении щелочной целлюлозы по непрерывному методу применяют модуль ванны 40—100.

Форма целлюлозного материала. Скорость и равномерность диффузии щелочи внутрь волокна, а тем самым продолжительность процесса и тип применяемой аппаратуры определяются в значительной мере формой, которую имеет исходный целлюлозный материал. Обычно применяется целлюлоза в листах. Применение целлюлозы в виде массы возможно только при изменении аппаратного оформления процесса. В некоторых случаях при непрерывном получении щелочной целлюлозы рекомендуется применять целлюлозу в виде тонкой ленты.

При мерсеризации целлюлозы в листах большое значение имеют плотность и влажность целлюлозного листа. Значительное повышение влажности или уменьшение плотности листов целлюлозы нецелесообразно, так как при этом появляется опасность расползания листов при сильном набухании их в щелочи и затрудняется равномерный отжим по окончании процесса мерсеризации. Поэтому при мерсеризации листовой целлюлозы в прессах применяют материал с влажностью не более 11% и с весом 1 м² листа (характеризующим его плотность) в пределах 400—600 г.

Степень отжима щелочной целлюлозы. По окончании мерсеризации и спуска щелочи щелочная целлюлоза отжимается от избытка щелочи, впитанной набухшими листами. Эта операция необходима в тех случаях, когда процесс проводится при больших модулях ванны.

После свободного спуска избыточной щелочи при мерсеризации с большими модулями щелочной целлюлозой удерживается 500—600% раствора щелочи (от веса целлюлозы). В результате отжима количество адсорбированной щелочи понижается до 170—200%.

Дополнительный отжим щелочи необходим по следующим причинам:

1. При уменьшении количества щелочи в щелочной целлюлозе снижается расход сероуглерода при ксантогенировании в результате уменьшения его расхода на побочную реакцию взаимодействия с едким натром.

2. Улучшаются условия проведения процесса ксантогенирования, так как наличие в щелочной целлюлозе большого количества щелочи и воды затрудняет диффузию CS₂ в волокна целлюлозы, повышает липкость ксантогената и увеличивает возможность обра-

зования комков (при ксантогенировании в ксантат-барабанах), что может привести к неравномерному ксантогенированию.

3. Уменьшается количество низкомолекулярных фракций в щелочной целлюлозе, так как значительное количество гемицеллюлоз удаляется именно при отжиме щелочной целлюлозы.

4. При повышении содержания NaOH в щелочной целлюлозе нельзя получить вязкозный прядильный раствор с нормальным содержанием щелочи.

Степень отжима щелочной целлюлозы характеризуется отношением веса щелочной целлюлозы после отжима к весу исходной целлюлозы. Чем сильнее отжим, тем ниже степень отжима щелочной целлюлозы. Как правило, щелочная целлюлоза отжимается до тройного веса (от веса исходной целлюлозы), что соответствует содержанию в ней 29—31% α -целлюлозы, 16—17% NaOH и 54—57% воды. При таком составе щелочной целлюлозы около 7—8% NaOH (от веса щелочной целлюлозы) связано с целлюлозой в виде химического или молекулярного соединения, а около 9% удержано волокном.

При одной и той же степени отжима количество целлюлозы в щелочной целлюлозе может быть различно, в зависимости от содержания гемицеллюлоз в исходной целлюлозе. Чем меньше содержание гемицеллюлоз, тем выше содержание целлюлозы в щелочной целлюлозе. Уменьшение отжима щелочной целлюлозы, т. е. повышение степени отжима выше трех, нецелесообразно по указанным выше причинам. Наоборот, усиление отжима (до известного предела) имеет ряд преимуществ.

На практике с успехом применяют понижение степени отжима до 2,75, что достигается повышением давления и увеличением времени отжима.

Дальнейшее понижение степени отжима (например, до 2,2—2,4) нецелесообразно по следующим причинам:

1. При значительном понижении степени отжима набухание щелочной целлюлозы уменьшается и при последующем ксантогенировании замедляется диффузия сероуглерода внутрь волокна, что затрудняет получение равномерного, полностью растворимого ксантогената целлюлозы.

2. При понижении степени отжима необходимо увеличивать время отжима с 10—15 до 30—45 мин., что приводит к понижению производительности пресса, или значительно повышать давление при отжиме.

При непрерывном процессе мерсеризации целлюлозы в виде рыхлой массы отжим щелочной целлюлозы производится не на гидравлических прессах, а на вакуум-фильтрах или в шнек-прессах (стр. 252). В этих условиях осуществить усиленный отжим щелочной целлюлозы (до 2,7—2,5-кратного веса) значительно труднее, поэтому ограничиваются отжимом до 3,2—3,5-кратного веса.

Удаляемый при отжиме из целлюлозных листов раствор щелочи имеет несколько пониженную концентрацию NaOH (не только по

сравнению с исходной, но и по сравнению со сливной щелочью) и повышенное содержание гемицеллюлоз.

Скорость и полнота отжима щелочной целлюлозы от избытка щелочи зависят от давления при отжиме. Обычно давление на листы при отжиме колеблется в пределах $15\text{--}20\text{ кг/см}^2$. Чем больше скорость отжима, тем выше должно быть давление при отжиме. При отжиме партии в 200 кг целлюлозы продолжительность отжима составляет около 15 мин.

После отжима щелочную целлюлозу выгружают из ванны и взвешивают для установления степени отжима. Взвешивание должно проводиться тщательно и возможно более точно, чтобы избежать ошибок при приготовлении вязкого раствора.

Взвешивание щелочной целлюлозы может быть выполнено различным образом. Если при мерсеризации применяются ванны с верхней выгрузкой, то при подъеме корзины определяют вес партии на специальных весах, смонтированных в тельферный подъемник. Такая система взвешивания позволяет в случае необходимости осуществить дополнительный отжим щелочной целлюлозы. Корзина может быть снова установлена в ванне пресса и щелочная целлюлоза дополнительно отжата до требуемого веса. Однако в случае слишком сильного отжима корректировать вес щелочной целлюлозы в прессе практически невозможно.

Щелочная целлюлоза, полученная в ваннах с лобовой выгрузкой, после отжима выгружается в специальную тележку, которая подается на весы, смонтированные на уровне пола цеха.

При такой системе взвешивания щелочной целлюлозы степень отжима не может быть изменена, можно только добавить щелочь к щелочной целлюлозе при измельчении, однако обычно этого не следует делать.

Аппаратурное оформление процесса мерсеризации

Большое влияние на условия проведения процесса оказывает его аппаратурное оформление. Не освещая подробно этот вопрос, излагаемый в специальном курсе [8], отметим только основные положения.

В последние годы аппаратурное оформление процесса мерсеризации существенно изменилось. Резкое увеличение масштабов производства вязкого волокна и повышение производственной мощности отдельных заводов, особенно заводов штапельного волокна, привели к необходимости применения новых, значительно более производительных аппаратов. Подобные изменения в аппаратурном оформлении имеют место не только для процесса мерсеризации, но и для других стадий технологического процесса получения вязкого волокна и особенно процесса приготовления вязкого прядильного раствора. Если при выработке на заводе $5000\text{--}10\,000\text{ кг}$ вязкого волокна в сутки для мерсеризации можно было пользоваться прессами с загрузкой $100\text{--}200\text{ кг}$ целлюлозы, то при выработке $50\,000\text{--}100\,000\text{ кг}$ штапельного волокна в сутки такие прессы уже непригодны.

Все аппараты, применяемые в настоящее время для мерсеризации целлюлозы, могут быть разделены на две группы:

- 1) аппараты периодического действия, в которых производится мерсеризация отдельных партий целлюлозы;
- 2) аппараты, в которых осуществляется непрерывный процесс мерсеризации.

Аппараты периодического действия. Эти аппараты разделяются на две группы: а) ванны-прессы и б) аппараты, в которых последовательно осуществляются как мерсеризация, так и дальнейшие стадии технологического процесса получения вязкого раствора (аппараты ВА). В ваннах-прессах (рис. 53) производится как замочка целлюлозы, т. е. обработка листов щелочью, так и отжим гидравлическим прессом (при давлении 150—200 ат) избытка щелочи из листов по окончании мерсеризации. Общий вид цеха мерсеризации целлюлозы при проведении процесса в ваннах-прессах представлен на рис. 54. При применении ванн-прессов отпадает необходимость в перегрузке щелочной целлюлозы после мерсеризации для проведения отжима и, следовательно, устраняется возможность разбрызгивания щелочи при транспортировке отжатой щелочной целлюлозы.

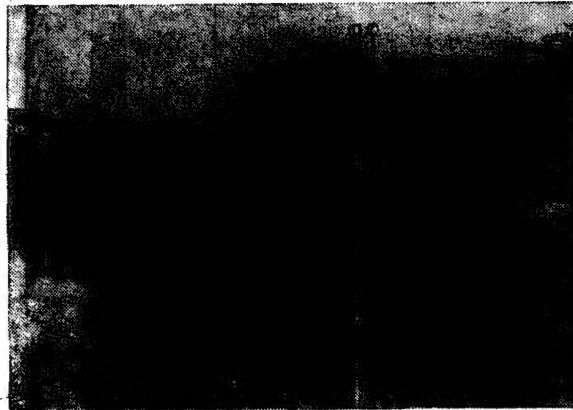


Рис. 53. Мерсеризационная ванна-пресс

Недостаток этих аппаратов — неполное использование гидравлического пресса. Каждый пресс обслуживает только одну ванну. Мерсеризация целлюлозы, включая загрузку и выгрузку, продолжается 60—70 мин., отжим одной партии целлюлозы длится 10—15 мин. При таком режиме работы использование гидравлического пресса не превышает 20—25 %. Стоимость ванны-пресса в основном (на 80—90 %) определяется стоимостью гидравлического пресса. Поэтому при применении мерсеризационных прессов капитальные затраты на оборудование мерсеризационных цехов значительно увеличиваются по сравнению с затратами при отдельном проведении процессов замочки и отжима.

Недостатком проведения процесса мерсеризации в ваннах-прессах является также прерывность процесса, большой расход металла на изготовление прессов, значительные размеры производственных площадей (на 1 т получаемой продукции), а также сравнительно большой расход рабочей силы.



Рис. 54. Общий вид цеха для мерсеризации целлюлозы в ваннах-прессах

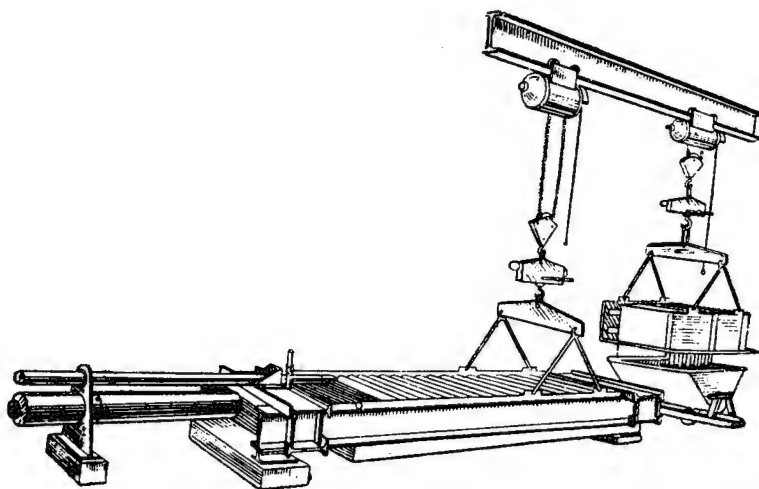


Рис. 55. Мерсеризационный пресс с верхней выгрузкой

Различные типы ванн-прессов различаются между собой по размеру партий целлюлозы, загружаемой в аппарат, и по условиям выгрузки отжатой щелочной целлюлозы.

В настоящее время обычная загрузка целлюлозы в ванну-пресс составляет 250—300 кг. Имеются прессы, рассчитанные на загрузку 500—1000 кг целлюлозы.

По способу выгрузки отжатой щелочной целлюлозы из аппарата ванны-прессы разделяются на аппараты с верхней выгрузкой (рис. 55) и с лобовой выгрузкой. Устройство нижней выгрузки у прессов нецелесообразно из-за трудностей устранения подтекания щелочи во время работы аппарата*.

При проведении мерсеризации в аппарате, в котором без отжима и перегрузки щелочной целлюлозы осуществляются последующие процессы ксантогенирования и растворения ксантогената (получение вискозы в одном аппарате), конструкция аппарата изменяется [8]. Аппаратурное оформление изменяется и при осуществлении непрерывного процесса мерсеризации.

Аппараты для непрерывной мерсеризации и отжима. Аппараты для непрерывной мерсеризации различаются между собой по конструктивному оформлению в зависимости от формы целлюлозного материала.

При осуществлении непрерывной мерсеризации должны быть решены две задачи:

а) непрерывная загрузка целлюлозы в раствор щелочи (собственно процесс мерсеризации);

б) непрерывный отжим щелочной целлюлозы.

Если решение первой задачи не представляет больших затруднений, то осуществление непрерывного отжима щелочной целлюлозы значительно сложнее. Эта задача в настоящее время не вполне решена, что затрудняет широкое промышленное использование метода непрерывной мерсеризации.

При непрерывной мерсеризации целлюлоза может применяться в виде рыхлой массы, листов или рулонов. Наиболее целесообразно применять целлюлозу в виде рыхлой массы, так как при этом обеспечивается быстрая и равномерная обработка целлюлозы раствором щелочи. Но в этом случае представляет известные затруднения отжим щелочной целлюлозы.

Предпринимались неоднократные попытки применять исходную целлюлозу в виде тонкой ленты (рулона). Однако целлюлоза в рулонах не получила промышленного применения ввиду более высокой стоимости изготовления такой целлюлозы и возможности частых обрывов набухшей ленты при прохождении ее через раствор щелочи.

* Подробно о конструкции мерсеризационных прессов различных типов см. С. А. Таиров, А. Б. Чачхияни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955.

О деталях проведения процесса мерсеризации см. В. А. Груздев, С. П. Липинский, А. Н. Ряузов, Технология вискозы, Гизлегпром, 1947; А. Н. Ряузов, В. А. Груздев, М. А. Артеменко, Технология искусственных волокон, Гизлегпром, 1954.

При непрерывной мерсеризации целлюлозы в виде рыхлой массы применяются большие резервуары, в которых целлюлоза непрерывно перемешивается со щелочью. Чтобы обеспечить равномерное перемешивание, обработку целлюлозы щелочью в этих аппаратах проводят при более высоком модуле, чем при мерсеризации в прессах (модуль 40, а иногда даже 100).

На одном из заводов вискозного волокна в Германии [9] непрерывная мерсеризация целлюлозы в виде рыхлой массы проводилась следующим образом. Целлюлозная масса поступает в ролл, где обрабатывается щелочью. Концентрация щелочи устанавливается в зависимости от влажности целлюлозы. При нормальной влажности целлюлозы применяется та же концентрация щелочи, что и при мерсеризации в ваннах-прессах. Количество подаваемой щелочи регулируется специальным счетчиком. После перемешивания в ролле щелочная целлюлоза, равномерно пропитанная щелочью, непрерывно подается в смеситель, представляющий собой бак с вертикальной мешалкой. В смесителе производится дополнительное перемешивание суспензии (20—30 мин.) с целью выравнивания концентрации щелочи. Из смесителя масса передается в напорный бак, находящийся над отжимными прессами.

Применение двух аппаратов (ролл и смеситель) для непрерывной мерсеризации не является необходимым, и весь процесс может быть осуществлен в одном вертикальном баке с мешалкой. В этом же аппарате может проводиться непрерывная мерсеризация листовой целлюлозы, однако в этом случае целлюлоза должна быть предварительно разрыхлена или разорвана на кусочки в специальном аппарате.

Аппарат для непрерывной мерсеризации целлюлозы имеет очень большую производительность. Так, например, в вертикальном баке высотой 1,8 м и диаметром 1,5 м, при общей продолжительности пребывания целлюлозы в щелочи 10—15 мин., можно переработать 15 000—25 000 кг целлюлозы в сутки.

Для отжима щелочной целлюлозы после мерсеризации предложены различные аппараты, из которых наибольший интерес представляют: а) ситовые прессы, б) вакуум-фильтры и в) шнек-прессы.

Основная задача при отжиге щелочной целлюлозы заключается в обеспечении постоянства степени отжима. При одних и тех же условиях отжима степень отжима в значительной мере зависит от количества щелочи, удерживаемой щелочной целлюлозой после мерсеризации. Чем меньше количество щелочи в набухшей щелочной целлюлозе, тем равномернее происходит процесс отжима. Поэтому для уменьшения набухания целлюлозы в щелочи процесс непрерывной мерсеризации в большинстве случаев проводят при повышенной температуре (40—50°).

Непрерывный отжим на ситовых прессах. Этот процесс показан на рис. 56. Суспензия щелочной целлюлозы в растворе щелочи поступает из напорного бака на движущуюся беско-

нечную металлическую сетку пресса. Толщина слоя на сетке, имеющая существенное значение для получения требуемой степени отжима, зависит от скорости поступления массы (определяемой высотой уровня в напорном баке), концентрации целлюлозы в суспензии и степени набухания щелочной целлюлозы. Скорость движения сетки составляет 1,4—2 м/мин. Отжим щелочной целлюлозы происходит между двумя движущимися бесконечными лентами, постепенно сближающимися, а затем между отжимными валами. Отжимная щелочь стекает через нижнюю ленту (сетку), собирается в корытах и самотеком поступает на содовую станцию. При одном и том же расстоянии между сетками отжим тем меньше, чем больше



Рис. 56. Отжим щелочной целлюлозы на ситовых прессах

толщина слоя и чем больше скорость движения сетки. Слой отжатой щелочной целлюлозы поступает на сетчатый транспортер, который подает ее в разрыхлитель непрерывного действия.

Этот метод непрерывного отжима имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются следующие:

1. Частые простои пресса в результате разрыва сеток при больших механических нагрузках, необходимых для достижения требуемого отжима щелочной целлюлозы. Нижняя сетка должна иметь небольшие отверстия во избежание потери волокна при отжиме. Наличие отверстий обуславливает малую прочность сетки и создает возможность ее перегиба при движении по роликам. Для устранения этого недостатка, а также для увеличения производительности ситового пресса уменьшают давление при отжиме с тем, чтобы окончательный отжим проводить пропусканием отжатой массы между двумя стальными валами при высоком давлении, обеспечивающем требуемую степень отжима.

2. Недостаточный отжим щелочной целлюлозы. При расстоянии (зазоре) между лентами на входе массы 40 мм и на выходе 20 мм достигается степень отжима не ниже 3,5. Этот недостаток также может быть устранен путем дополнительного отжима на вальцах при высоком давлении, что, однако, усложняет аппаратное оформление процесса.

Непрерывный отжим на вакуум-фильтрах. Вакуум-фильтр представляет собой горизонтальный сетчатый барабан, вращающийся в барке, в которую непрерывно поступает суспензия щелочной целлюлозы в растворе щелочи (концентрация целлюлозы в суспензии 1—1,5%). Барабан погружен в суспензию на одну треть своего диаметра. Поверхность барабана состоит из 24—30 секций, каждая из которых имеет самостоятельный выход в полую ось барабана. При вращении барабана каждая из секций поочередно сообщается с двумя зонами всасывания и третьей зоной, в которой всасывание прекращается. Всасывание происходит благодаря вакууму, создаваемому внутри фильтров при помощи мощных насосов.

Благодаря вакууму в первой всасывающей зоне к поверхности секций, погруженных в суспензию, присасываются слои щелочной целлюлозы толщиной около 15 мм. В барке на высоте уровня массы помещен решетчатый цилиндр, который прижимает массу к барабану и тем самым усиливает отжим щелочи. Слой щелочной целлюлозы подводится вращением барабана под резиновую ленту, которая под действием прессовых валиков прижимает его к сетке барабана. Происходит дополнительный отжим щелочи, которая, так же как и щелочь, отсосанная под вакуумом, проходит внутрь барабана и оттуда самотеком поступает на содовую станцию. Выходящий из-под резиновой ленты слой отжатой щелочной целлюлозы толщиной 9—10 мм снимается с барабана скребком из твердой резины. Этот слой содержит около 20% α -целлюлозы, что соответствует степени отжима 4—4,5. Для получения щелочной целлюлозы со степенью отжима, обеспечивающей нормальное проведение последующих стадий технологического процесса, материал дополнительно отжимают на вальцах высокого давления. Для отжима применяются две пары вальцов, к которым щелочная целлюлоза, отжатая на вакуум-фильтре, подается транспортером. После дополнительного отжима содержание α -целлюлозы в щелочной целлюлозе составляет 26—27%, что соответствует степени отжима 3,5.

Основные недостатки вакуум-фильтров заключаются в следующем:

а) отжиму подвергается низкоконцентрированная (1—1,5%-ная) суспензия целлюлозы, что связано с применением высоких модулей (70—100) при мерсеризации;

б) отжим на вакуум-фильтрах не всегда происходит равномерно; кромки слоя щелочной целлюлозы отжимаются слабее, чем середина;

в) степень отжима щелочной целлюлозы значительно изменяется при сравнительно небольшом изменении концентрации целлюлозы в суспензии.

Непрерывный отжим в шнек-прессах. В отличие от описанного выше метода непрерывного отжима, в шнек-пресс подается суспензия щелочной целлюлозы в растворе щелочи, содержащая до 10—12 % целлюлозы.

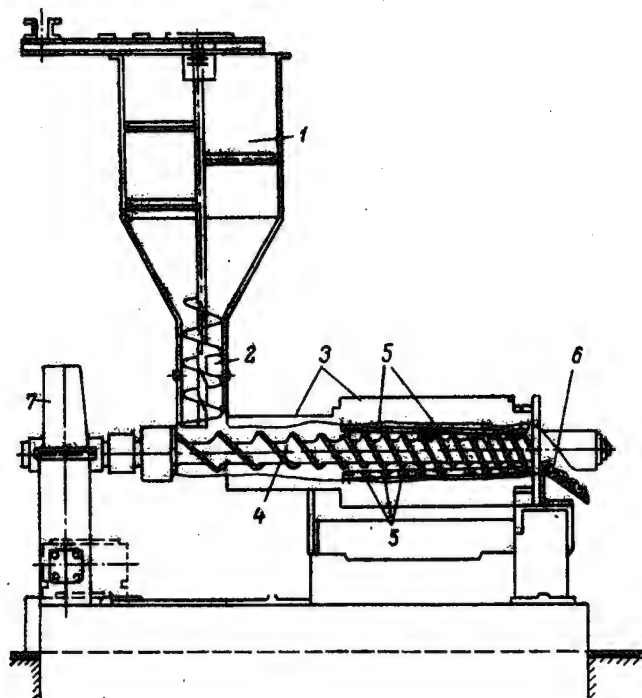


Рис. 57. Схема непрерывного отжима щелочной целлюлозы в шнек-прессах:

1 — напорный бачок с мешалкой; 2 — дозирующий червяк; 3 — корпус пресса; 4 — отжимающий червяк; 5 — отверстия для выхода щелочи; 6 — выход отжатой щелочной целлюлозы; 7 — привод

Суспензия целлюлозы из бака мешалкой подается в бачок 1 (рис. 57) и затем в горизонтальный червячный пресс. Корпус 3 пресса со стороны входа массы имеет коническую форму. В этой части корпуса происходит заполнение пресса и стекание избытка щелочи. Отжим щелочной целлюлозы до тройного веса производится в цилиндрической части пресса. Благодаря непрерывно уменьшающемуся объему между витками червячной нарезки шнека от начала к концу червяка происходит сжатие массы и постепенный отжим щелочи, которая стекает через отверстия 5, собирается в желоб и затем перекачивается на содовую станцию. Чем меньше число оборотов шнека, тем больше отжим (ниже степень отжима) щелочной

целлюлозы. При применении шнек-прессов значительное изменение степени отжима может быть также достигнуто изменением концентрации целлюлозы в суспензии и температуры суспензии.

Выходящая из шнек-прессов щелочная целлюлоза имеет форму плотных витков, которые легко измельчаются. В одном шнек-прессе может быть отжато в сутки 30—40 тыс. кг щелочной целлюлозы. Общий вид установки для непрерывного отжима в шнек-прессах показан на рис. 58.

Этот метод непрерывного отжима имеет ряд преимуществ перед другими: более высокая концентрация целлюлозы в суспензии, более

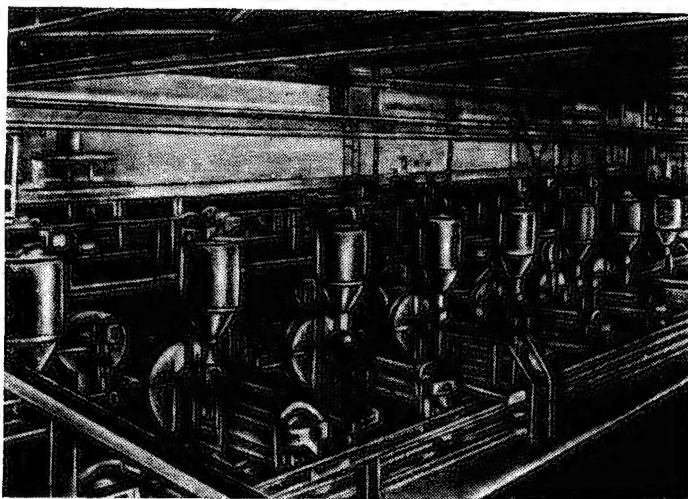


Рис. 58. Установка для непрерывного отжима щелочной целлюлозы в шнек-прессах

равномерный отжим, возможность достижения требуемой степени отжима без дополнительного отжима на вальцах высокого давления.

Недостаток метода — возможность потери с отжатой щелочью некоторого количества волокна (3—5% от веса отжатой целлюлозы). Для улавливания этого волокна отжимная щелочь фильтруется, уловленное волокно разбавляется щелочью и снова поступает на отжим.

Новые аппаратные схемы непрерывной мерсеризации. В последнее время разработаны и осуществлены в производственных условиях новые схемы непрерывной мерсеризации, отжима и измельчения щелочной целлюлозы.

Мерсеризация целлюлозы проводится в больших котлах (диаметр 1,5 м, высота 3,0—3,5 м), снабженных мешалками. Модуль ванны при мерсеризации 20. Благодаря непрерывному перемешиванию продолжительность мерсеризации может быть сокращена до

15 мин. Для снижения степени набухания целлюлозы мерсеризация проводится при 40—45°. Целлюлоза подается в мерсеризатор в листах. Под действием мешалок, снабженных лопастями с зубьями и билами, листы разрываются на мелкие куски и превращаются в однородную массу. По окончании мерсеризации часть щелочи направляется на диализ, а остальное количество вместе с щелочной целлюлозой в виде массы подается по трубопроводу массонасосом к отжимным вращающимся барабанам, на боковой поверхности которых имеются риски. Между барабанами сделан зазор в 12—15 мм для пропускания щелочной целлюлозы. Степень отжима щелочной целлюлозы регулируется изменением скорости вращения отжимных барабанов. Чем меньше число оборотов барабана, тем больше толщина слоя отжимаемой щелочной целлюлозы и тем сильнее отжим. Степень отжима изменяется в пределах 2,5—3,0.

Отжатая щелочная целлюлоза снимается с вальцов раблей, передается на вибрационный транспортер, затем измельчается в разрыхлителе. Измельченная щелочная целлюлоза с насыпным весом 80—90 г/л поступает в уплотнитель, где насыпной вес повышается до 200—220 г/л, и затем направляется на предсозревание.

Производительность одного агрегата, обслуживаемого тремя рабочими, составляет 20—30 тыс. кг целлюлозы в сутки. Такие аппараты для непрерывной мерсеризации применяются на ряде заводов вискозного кордного и штапельного волокна *.

Приведенные методы непрерывного отжима щелочной целлюлозы, получившие в настоящее время промышленное применение, не исчерпывают всех аппаратурных схем, которые могут быть предложены для этой цели. Так, например, большой интерес может представлять отжим суспензии щелочной целлюлозы в центрифуге непрерывного действия аналогично отжиму других волокнистых материалов. По-видимому, дальнейшая рационализация процесса мерсеризации целлюлозы будет происходить в основном в направлении изменения аппаратурного оформления процесса (отказ от проведения процесса в ваннах-прессах и переход на получение щелочной целлюлозы в одном аппарате или на непрерывный процесс мерсеризации при дальнейшем усовершенствовании непрерывного отжима).

Содовая станция

Содовая станция является вспомогательным цехом химического корпуса завода вискозного волокна. Здесь проводятся все операции, связанные с подготовкой рабочих растворов едкого натра, применяемых на различных стадиях технологического процесса, и с регенерацией щелочи из отработанных мерсеризационных растворов, а именно:

1. Подготовка рабочего раствора для мерсеризации целлюлозы:

* Детальной по этому вопросу см. В. А. Груздев, «Текстильная промышленность», № 4, 58 (1957).

а) растворение твердого едкого натра с целью получения концентрированного раствора, содержащего 450—500 г/л NaOH (операция, необходимая в том случае, когда на завод вискозного волокна поступает не жидкий, а твердый каустик);

б) отстаивание и фильтрация концентрированных растворов щелочи;

в) приготовление рабочего раствора, применяемого для мерсеризации (концентрация NaOH 220—230 г/л).

2. Подготовка рабочего раствора для растворения ксантогената (концентрация NaOH 40—80 г/л).

3. Регенерация едкого натра из отжимной щелочи после мерсеризации (в ряде случаев необходимость в регенерации отжимной щелочи отпадает).

Несмотря на сравнительную простоту операций содовая станция занимает большое место в химическом цехе завода как по кубатуре помещения, так и по стоимости аппаратуры (в основном металлические баки для хранения щелочи). Так, например, на заводе вискозного шелка, работающем по обычному технологическому режиму, кубатура содовой станции составляет 15—20% от общей кубатуры химического цеха и стоимость аппаратуры — 8—10% от стоимости всех аппаратов химического цеха. Это объясняется в основном большими объемами щелочи, циркулирующей в производстве, определяемыми модулем ванны при мерсеризации. Чем больше модуль ванны, тем больше общее количество щелочи и соответственно число и объем баков на содовой станции. Так, при мерсеризации целлюлозы в прессах при модуле ванны 20 общее количество щелочи, находящейся в производственном цикле (включая концентрированную щелочь, применяемую для приготовления рабочих растворов, отжимную и спускную щелочь после мерсеризации), составляет около 30—35 л на 1 кг получаемого волокна.

При получении вискозного раствора в одном аппарате, в котором мерсеризация проводится при модуле 3—4, общий объем щелочи, находящейся в производственном цикле, уменьшается в 5—7 раз. Соответственно резко уменьшаются необходимая кубатура содовой станции и число баков и полностью исключается вся аппаратура для регенерации отжимной щелочи. Это является одним из преимуществ метода получения вискозного раствора в одном аппарате.

Ниже кратко изложены основные производственные операции, выполняемые на содовой станции.

Подготовка рабочего раствора для мерсеризации. При работе с твердым каустиком первой операцией является растворение каустика и получение концентрированного раствора щелочи. Для этой цели наиболее целесообразно применять аппарат, в котором циркуляция жидкости при растворении происходит автоматически вследствие разницы удельных весов раствора щелочи и воды. Этот аппарат представляет собой металлический сосуд цилиндрической формы с ложным дном, расположенным примерно на $\frac{1}{2}$ или $\frac{2}{3}$ его высоты (рис. 59).

Каустик, освобожденный от оболочки барабана, помещают на ложное дно и заливают умягченной водой или регенерированным после диализа 8%-ным раствором едкого натра. Образующийся концентрированный раствор щелочи благодаря большему удельному весу опускается через колосниковую решетку на дно аппарата, вытесняя вверх менее концентрированный раствор.

Для ускорения растворения проводят циркуляцию раствора при помощи насоса, благодаря чему продолжительность растворения сокращается с 5—6 до 2—3 час. При растворении выделяется значительное количество тепла (при растворении в воде 1 моля NaOH выделяется 9,8 ккал) и раствор нагревается до 80—85°, что также ускоряет растворение.

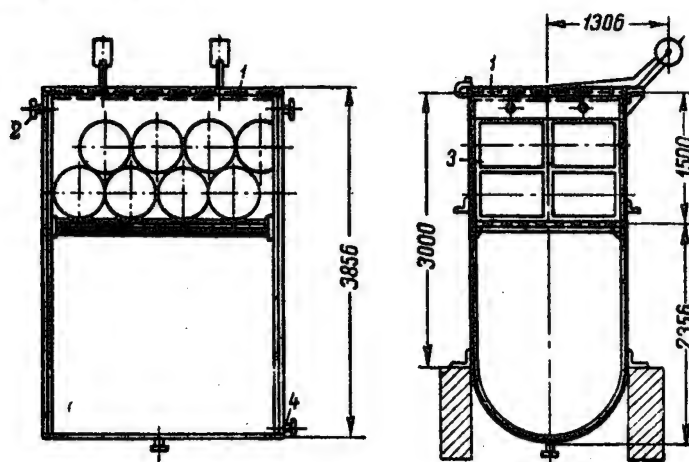


Рис. 59. Растворитель для каустика:

1 — крышка; 2 — ввод воды; 3 — барабаны с каустиком; 4 — выход раствора (к насосу)

Полученный раствор, содержащий 450—500 г/л NaOH, отстаивается в течение 30—36 час. В концентрированных растворах щелочи растворимость солей очень невелика, поэтому отстаиванием можно удалить из раствора значительную часть этих примесей.

Рабочий мерсеризационный раствор обычно готовится укреплением отработанной (сливной) щелочи концентрированным раствором едкого натра. Эта операция проводится в высоких цилиндрических баках. Емкость таких баков на современных заводах вискозного волокна 100—200 м³.

После тщательного смешения растворов отработанной и концентрированной щелочи полученный рабочий раствор снова отстаивается в течение 30—60 час. Осадок, состоящий в основном из гидратов окисей железа и алюминатов, а также волокон целлюлозы (из отработанной щелочи), спускается в канализацию, а осветленный прозрачный раствор направляется на мерсеризацию. Количество раствора, спускаемого в канализацию вместе с осадком, составляет

около 5% от общего количества щелочи. Для уменьшения потерь щелочи производят вторичный отстой осадков, спускаемых из различных баков, в небольшом баке (объемом 3—5 м³), так называемый отстой отстоев; это уменьшает вдвое потери щелочи от слива отстоев в канализацию. Потери щелочи могут быть уменьшены в еще большей степени (на 70—75%), если проводить фильтрацию отстоев на фильтрпрессах через ткань хлорин.

Очистка раствора щелочи от примесей путем длительного отстаивания мало целесообразна, так как при этом значительно увеличивается число аппаратов и общее количество щелочи, находящейся в производственном цикле. Поэтому выяснение возможности ускорения процесса очистки изменением условий отстаивания представляет значительный интерес.

Подготовка рабочего раствора для растворения ксантогената производится смешением регенерированной щелочи или рабочей мерсеризационной щелочи с рассчитанным количеством воды. Полученный раствор, содержащий 60—80 г/л NaOH, перед поступлением в цех в большинстве случаев охлаждается до 6—8° пропусканием через трубчатые холодильники.

Регенерация едкого натра из отжимной щелочи. Как уже указывалось, одной из задач процесса мерсеризации является вымывание гемицеллюлоз из древесной целлюлозы. Растворяющаяся в мерсеризационной щелочи гемицеллюлоза распределена в объеме щелочи неравномерно. Это приводит к тому, что содержание ее в щелочи, непосредственно соприкасающейся с листьями целлюлозы и удаляемой только при отжиме щелочной целлюлозы (так называемая отжимная щелочь), превышает допустимые нормы. Чтобы снова использовать эту щелочь в производстве, ее необходимо очистить от гемицеллюлоз.

Процесс очистки отжимной щелочи от гемицеллюлоз носит название регенерации щелочи. Приводимые в табл. 43 данные дают представление о количестве щелочи, поступающей на регенерацию.

Регенерация едкого натра необходима при применении древесной целлюлозы с содержанием α -целлюлозы 88—90% и проведении процесса мерсеризации в ваннах-прессах. Эта операция исключается из общего цикла технологических операций в следующих случаях:

- а) при мерсеризации с большими модулями (20 и выше) хлопковой целлюлозы или облагороженной древесной целлюлозы;
- б) при мерсеризации с малым модулем (3,5—5) обычной древесной целлюлозы (получение вискозного раствора в одном аппарате);
- в) при использовании отжимной щелочи в смеси со сливной в производстве вискозной пленки, где при мерсеризации целлюлозы допускается повышенное содержание гемицеллюлоз в щелочи.

Опыты переработки в производственных условиях облагороженной сульфитной целлюлозы показали, что в этом случае содержание гемицеллюлоз в отжимной щелочи не превышает 10 г/л и отжимная

щелочь вместе со сливной может быть использована при приготовлении рабочих растворов для мерсеризации.

Таблица 43

Баланс едкого натра при мерсеризации
(ванна-пресс с загрузкой целлюлозы 200 кг)*

Статья баланса	Уд. вес раствора	Количество раствора			Состав раствора			
		в л	в кг	в % к общему весу раствора	NaOH			гемицеллюлозы в г/л
					в % вес.	в г/л	в кг	
Мерсеризационный раствор	1,205	4000	4800	100	17,8	215	860	8—12
Сливная щелочь	1,198	3000	3594	78,1	17,4	210	630	12—15
Отжимная	1,185	630	746	13,2	17,0	200	126	16—20
Раствор, уносимый со щелочной целлюлозой	1,20	330	396	8,25	15,5 (от веса щелочной целлюлозы)	—	94,5	1% (от веса щелочной целлюлозы)
Неучтенные потери	—	40	64	0,45	—	—	19,5	—

При мерсеризации с малыми модулями отжим щелочи вообще не производится, и необходимость регенерации щелочи в этом случае, естественно, отпадает.

Вероятно, что в связи со сказанным выше необходимость в регенерации щелочи будет в дальнейшем постепенно уменьшаться. Однако в настоящее время на заводах вискозного волокна, на которых мерсеризация древесной необлагороженной целлюлозы производится в мерсеризационных прессах, этот процесс обязателен. Достаточно указать, что при отсутствии регенерации отжимной щелочи удельный расход едкого натра повышается на 0,5—0,8 кг/кг, чтобы стало очевидным, что наиболее полная регенерация отжимной щелочи необходима для правильной организации производства вискозного волокна.

Одним из основных моментов, определяющих выбор метода регенерации отжимной щелочи и условий его проведения, является максимально допустимое содержание гемицеллюлоз в мерсеризационной рабочей щелочи.

В настоящее время отсутствуют обоснованные и проверенные данные, которые дали бы возможность достаточно определенно установить эту величину. Обычно считают, что содержание гемицеллюлоз в растворе щелочи не должно превышать 10 г/л, хотя в практике работы заводов известны случаи применения для

* Исходный материал — сульфитная целлюлоза, содержащая 88% α-целлюлозы.

мерсеризации растворов щелочи, содержащих 20—25 г/л гемицеллюлоз, не говоря уже о методах получения вязкого раствора в одном аппарате, с применением древесной целлюлозы, содержащей 88—89% α -целлюлозы. Вопрос о допустимом содержании гемицеллюлоз в мерсеризационной щелочи имеет большое практическое значение и требует тщательного изучения.

Для регенерации едкого натра из отжимной щелочи предложено большое число методов. Многие из них, как, например, выпаривание и каустификация растворов щелочи, осаждение гемицеллюлоз из раствора добавкой солей тяжелых металлов и полное или частичное окисление гемицеллюлоз, находящихся в растворе, в настоящее время устарели и не представляют практического интереса.

Наибольшее и практически монопольное применение имеет регенерация щелочи путем диализа. Этот метод основан на диффузии едкого натра через полупроницаемую перегородку (мембрану), причем гемицеллюлозы через перегородку не проходят. Для обеспечения большей разности концентраций щелочи по обе стороны мембраны и, следовательно, большей скорости диализа диффузию щелочи проводят в чистую воду. Поэтому в результате диализа получается разбавленный раствор едкого натра, практически полностью очищенный от гемицеллюлоз. При диализе отжимная щелочь очищается только от гемицеллюлоз, а соли и низкомолекулярные сахара, имеющиеся в отжимной щелочи, проходят через мембрану.

При практическом осуществлении этого метода регенерации щелочи необходимо решить два основных вопроса: а) о материале для мембраны и б) о типе диализатора.

Оба эти вопроса связаны между собой, так как характером применяемой мембраны определяется аппаратное оформление процесса, и наоборот.

При выборе материала диализующей мембраны должны быть учтены следующие показатели: 1) производительность мембраны, характеризующаяся коэффициентом диализа; 2) количество гемицеллюлоз, проходящих через мембрану; 3) механические свойства материала (разрывная прочность, коэффициент усадки в различных направлениях); 4) срок службы материала; 5) стоимость материала.

Для использования в качестве диализующей мембраны предложен ряд материалов. Практический интерес представляют: диализаторная ткань, та же ткань, обработанная раствором хлористого магния и щелочью, растительный пергамент и марлин.

Диализаторной тканью называется плотная хлопчатобумажная ткань из волокон высокой крутки, обработанная концентрированными растворами едкого натра (для уплотнения ткани и во избежание усадки ее от действия щелочи при диализе). Диализаторная ткань представляет собой высококачественный текстильный материал, поэтому применение ее для диализа целесообразно только при условии длительного срока службы. При диализе ткань непрерывно подвергается окислительному действию кислорода воздуха в щелочной среде. Чем интенсивнее процесс окисления, тем быстрее

разрушается ткань и тем меньше срок ее службы. Диализаторная ткань, не подвергнутая специальной пропитке, служит только в течение 3—4 мес. Значительное увеличение срока службы диализаторной ткани, так же как и других целлюлозных материалов, может быть достигнуто введением специальной пропитки, защищающей целлюлозу от окисления. Для этого ткань пропитывают 19—20 %-ным раствором хлористого магния и затем обрабатывают концентрированным раствором едкого натра. Осаждающийся на поверхности волокна слой гидроокиси магния повышает срок службы ткани при диализе до 12—18 мес. Однако производительность мембраны (так называемая диализующая способность) снижается на 15—20 %. Аналогичный результат достигается, по данным Е. М. Лева [10], при пропитке гидроокисью магния других, менее плотных и более дешевых хлопчатобумажных тканей (бязь, миткаль, шифон и др.).

Диализаторная ткань обладает высокой механической прочностью, что дает возможность применять ее в любых аппаратах для диализа. Существенный недостаток мембран из диализаторной ткани — низкая производительность (40—50 г/м² в час). Этот недостаток в значительной степени устраняется при применении указанных выше хлопчатобумажных тканей, на поверхность которых наносится слой гидроокиси магния. В отличие от диализаторной ткани эти ткани не могут применяться в качестве мембран без предварительной обработки, так как они пропускают гемицеллюлозы. По данным Е. М. Лева, бязь и миткаль, обработанные $MgCl_2$, обладают в 2—3 раза более высокой диализующей способностью, чем диализаторная ткань, что приближает их по производительности к марлину.

Растительный, или бумажный, пергамент представляет собой бумагу, обработанную в течение непродолжительного времени концентрированным раствором серной кислоты. Преимуществами пергамента являются низкая стоимость и высокая диализующая способность, доходящая до 300 г NaOH с 1 м² мембраны в час, а недостатками — низкая механическая прочность, затрудняющая применение его в рамных диализаторах, и малый срок службы (3—4 недели). По-видимому, срок службы пергамента также может быть повышен обработкой его раствором хлористого магния и щелочью.

Марлином называется гидратцеллюлозная пленка, армированная марлей или редкой хлопчатобумажной тканью. Диализующая мембрана этого типа, разработанная Р. С. Шейниной, представляет в ряде случаев значительный интерес. Преимущества марлина: а) высокая диализующая способность, в 4—5 раз превышающая диализующую способность диализаторной ткани; б) повышенная механическая прочность (по сравнению с пергаментом), обеспечивающая возможность применения его в диализаторах различных конструкций; в) простота изготовления и дешевизна.

Основной недостаток марлина — сравнительно непродолжительный срок службы (1—2 мес.), что объясняется интенсивным окислением гидратцеллюлозной пленки кислородом воздуха в ще-

лочной среде, особенно в местах, где пленка соприкасается с железом. Нанесение защитного слоя на поверхность марлиновой пленки должно привести к уменьшению интенсивности окисления и повышению срока службы, но, по-видимому, так же как и при обработке диализаторной ткани, к некоторому снижению диализующей способности мембраны.

В табл. 44 приведена сравнительная характеристика основных типов диализующих мембран.

Таблица 44

Сравнительная характеристика материалов, применяемых в качестве мембран для диализа отжимной щелочи

Материал	Коэффициент диализа в $2 \text{ м}^2/\text{час}$ (при разности концентрации NaOH 1 г л)	Производительность в $2 \text{ м}^2/\text{час}$	Механическая прочность в $\text{кг}/\text{мм}^2$	Срок службы (недели)	В каких диализаторах может быть применен	Число диализаторов (на 1 г суточной производительности)	Стоимость (на 1 г волокна в усл. един.)
Диализаторная ткань	0,6—0,8	40—50	40—50	20—25	В рамных и камерных	1,53	100
То же, с осажденной в порах $\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,5—0,65	32—40	40—50	40—50	То же	1,7	40
Бязь с осажденной в порах $\text{Mg}(\text{OH})_2$	—	100	—	25—30	"	0,75	{35* 20**
Пергамент	3,5—4,5	300	1,5—2,5	2—4	В камерных	0,35—0,4	30
Марлин	3,5—4,5	200—250	8—10	6—10	В камерных и рамных***	0,45	—
Марлин с осажденной в пленке $\text{Mg}(\text{OH})_2$. .	3—4	160—200	8—10	?	—	0,5—0,55	—

Для диализа отжимной щелочи применяют аппараты двух типов — рамный диализатор и камерный диализатор.

Рамный диализатор представляет собой прямоугольную коробку (длина 3,1 м, высота 1,3 м и ширина 1,6—3 м). В коробку вставляются 30—50 рам. К каждой из рам прикреплен металлическая плетеная сетка. Поверх сетки на раму надевается мешок из ткани или другого диализующего материала. Поверхность рамы 6 м^2 .

* При применении белой или отваренной ткани.

** При применении суровой ткани.

*** При изменении конструкции рамы.

Отжимная щелочь поступает в диализатор через воронку 1 (рис. 60), проходит по трубе на дно диализатора, заполняет коробку аппарата и, омывая снаружи рамы, обтянутые мембраной, уходит из аппарата через переливной штуцер 3.

В рамы внутрь мешка через штуцер 2 непрерывно поступает умягченная вода. В результате диффузии щелочи через мембрану вода постепенно обогащается щелочью. Удельный вес раствора повышается. Раствор регенерированной щелочи опускается вниз и заполняет полость мешка, по специальным отводам попадает в трубку 4, расположенную в нижней части аппарата, и выходит

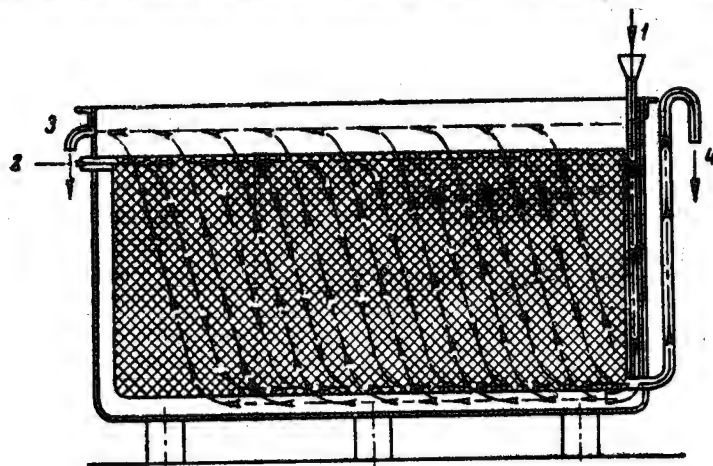


Рис. 60. Схема работы рамного диализатора:
1 — вход отжимной щелочи; 2 — вход воды; 3 — слив канализационной щелочи; 4 — выход чистой щелочи

из аппарата. Аппарат работает по принципу противотока. Регулируя скорость подачи отжимной щелочи и воды, можно получать растворы регенерированной щелочи с различной концентрацией едкого натра.

Обычно в результате диализа получают 6—10%-ный раствор регенерированного едкого натра. Щелочь, направляемая в канализацию, содержит 15—20 г/л NaOH и 25—30 г/л гemicеллюлоз. Этот раствор так называемой канализационной щелочи может быть использован для десульфурации штапельного волокна.

Преимущества рамных диализаторов: 1) простота конструкции и низкая стоимость изготовления; 2) возможность выключения отдельных рам (диафрагм) в случае повреждения, так как они работают параллельно и, следовательно, могут быть отсоединены без прекращения работы всего аппарата; 3) удобство контроля работы отдельных рам.

Приближенным, но характерным показателем качества работы диафрагм является цвет регенерированной щелочи. При правильном проведении процесса регенерированная щелочь бесцветна; жел-

товатая окраска свидетельствует о наличии в ней гемицеллюлоз и, следовательно, о неправильном проведении диализа.

Недостатки рамных диализаторов: 1) большие размеры аппарата; 2) длительность перезаправки (для смены 30 рам требуется около 8—10 час.);

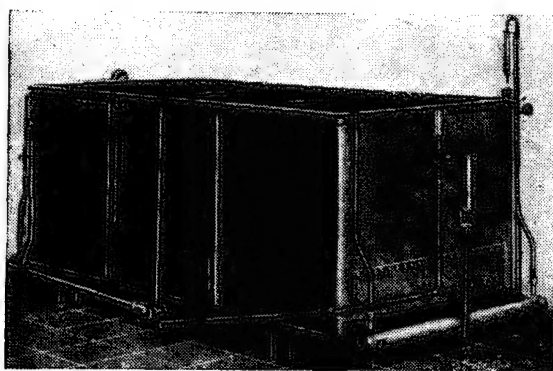


Рис. 61. Рамный диализатор

3) возможность применения в качестве диализующих мембран только таких материалов, которые обладают высокой механической прочностью (некоторые высокопроизводительные мембраны — пергамент и марлин — не могут быть применены в этих аппаратах; применение марлина связано с необходимостью изменения конструкции рам).

Общий вид рамного диализатора показан на рис. 61.

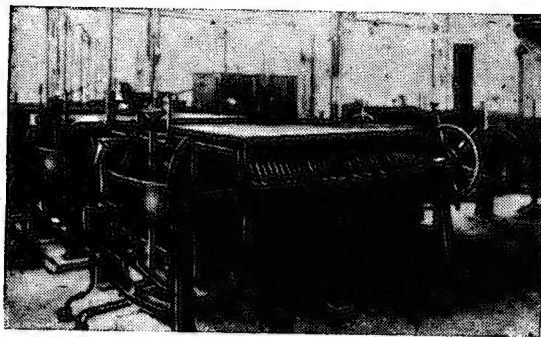


Рис. 62. Камерный диализатор

В камерных диализаторах могут быть применены в качестве мембран диализующие материалы всех типов. Эти диализаторы работают по тому же принципу, что и рамные диализаторы, но отличаются от них по конструкции.

Камерный диализатор (рис. 62) по конструкции похож на фильтрпресс. На станинах, скрепленных болтами, установлены рамы, между которыми прокладывается диализующая мембрана (марлин или пергамент). Вода и отжимная щелочь поступают в ушки рам по принципу противотока (с одного конца аппарата впускается щелочь, с противоположного конца — вода) и заполняют через одну камеры аппарата, образованные рамой и мембраной. Следовательно, каждая мембрана омывается с одной стороны водой, с другой — щелочью.

Рама в камерном диализаторе состоит из отдельных ячеек. Мембраны, зажатые между рамами, опираются на грани ячеек, что

позволяет применять в камерных диализаторах высокопроизводительные мембраны, обладающие низкой механической прочностью (пергамент, марлин).

Преимущества камерных диализаторов:

1) возможность использования более производительных и дешевых мембран (это преимущество сравнительно с рамными диализаторами отпадает, если в последних применять марлин);

2) более быстрая перезарядка аппарата; для смены мембран требуется 5—6 час.

Недостатки камерных диализаторов:

1) более высокая стоимость;

2) необходимость, в случае прорыва мембраны на одной из рам, выключать из работы весь аппарат.

Количество щелочи, регенерируемой при диализе, зависит от скорости протекания раствора щелочи и воды в диализаторе и от концентрации получаемой щелочи. Чем ниже концентрация NaOH в растворе после диализа, тем больше количество регенерированной щелочи и тем выше производительность диализаторов. При скорости протекания отжимной щелочи 5—6 мл/м² в минуту и при концентрации получаемой после регенерации щелочи 6% регенерируется до 95% щелочи. При повышении концентрации щелочи после регенерации до 10% и при прочих равных условиях количество регенерированной щелочи понижается до 90%. При установлении параметров процесса диализа (скорость подачи отжимной щелочи, концентрация очищенной щелочи) необходимо учитывать взаимную связь этих факторов и ряд технико-экономических показателей (стоимость щелочи, установки и эксплуатации диализаторов, требующаяся площадь и т. д.). Обычно процесс диализа на рамных диализаторах проводят при скорости протекания щелочи 5—6 мл/м² в минуту. Концентрация щелочи после регенерации 6—8%. Количество регенерированной щелочи 93—95%.

Существенное влияние на скорость процесса оказывает температура. При повышении температуры скорость диализа повышается, но одновременно уменьшается срок службы мембран вследствие усиления окисления и увеличивается возможность прохождения гемицеллюлоз через мембрану. Поэтому увеличение скорости диализа повышением температуры нецелесообразно. Процесс диализа проводят при 18—22°.

Как уже указывалось, все количество гемицеллюлоз, находящихся в отжимной щелочи, после диализа спускается в канализацию. Следовательно, на заводе, производящем 25 тыс. кг вискозного волокна в сутки, ежедневно скускается в канализацию около 2000 кг полисахаридов (пентозанов и гексозанов), которые могут быть достаточно эффективно переработаны в спирт, дрожжи или фурфурол, аналогично тому, как это имеет место при проведении процесса предварительного гидролиза на целлюлозных заводах. Задача рационального использования этих отходов на заводах вискозного волокна является вполне своевременной.

3. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

После мерсеризации и отжима щелочная целлюлоза подвергается измельчению. Измельчение производится с целью ускорения диффузии сероуглерода к отдельным целлюлозным волокнам при последующем процессе ксантогенирования и, следовательно, для ускорения процесса этерификации целлюлозы и повышения равномерности получаемого продукта.

Принципиально возможно получение ксантогената целлюлозы и при действии сероуглерода на листы отжатой неизмельченной щелочной целлюлозы, однако в этом случае этерификация происходит настолько медленно и неравномерно, что в производственных условиях ксантогенирование без предварительного измельчения щелочной целлюлозы безусловно не может быть рекомендовано.

При измельчении щелочной целлюлозы, наряду с изменением физической формы материала, имеет место и окислительная деструкция макромолекул целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде. Вследствие энергичного перемешивания и хорошего соприкосновения с воздухом дополнительное снижение молекулярного веса целлюлозы в процессе измельчения происходит интенсивнее, чем на других стадиях технологического процесса (мерсеризация, предварительное созревание). Если измельчение производится в измельчителях периодического действия в течение нескольких часов, то деструкция целлюлозы достигает значительной величины. При измельчении щелочной целлюлозы в аппаратах непрерывного действия, когда время пребывания материала в аппарате ограничивается несколькими минутами, возможность деструкции целлюлозы значительно уменьшается.

Контроль процесса измельчения осуществляется по определению сыпного веса измельченной щелочной целлюлозы, а также равномерности измельчения (проба с фенолфталеином).

Насыпным весом щелочной целлюлозы называется вес 1 л измельченного материала (в граммах). Чем больше степень измельчения, тем больше активная поверхность материала и тем меньше его насыпной вес. При измельчении в аппаратах периодического действия насыпной вес продукта составляет 190—220 г, а при измельчении в аппаратах непрерывного действия — 100—120 г. Однако насыпной вес не характеризует равномерность измельчения, имеющую не меньшее значение, чем суммарная величина активной поверхности материала.

Для характеристики равномерности измельчения применяют пробу с фенолфталеином. К 10 г измельченной щелочной целлюлозы прибавляют 1000 мл воды и несколько капель фенолфталеина, а затем, при перемешивании, добавляют 500 мл 1 н. серной кислоты. Отмечают время от начала приливания кислоты до исчезновения красного окрашивания кусочков щелочной целлюлозы. Чем равномернее измельчена щелочная целлюлоза, тем быстрее происходит ее обесцвечивание. При равномерном измельчении основное количество материала обесцвечивается через 150 сек. после начала при-

ливания кислоты, а небольшое число красных точек полностью исчезает через 300 сек.

Параметры процесса измельчения существенно изменяются в зависимости от аппаратного оформления процесса. Еще 15—20 лет назад измельчение щелочной целлюлозы проводилось только в измельчителях периодического действия в течение 2—3 час. В настоящее время измельчение щелочной целлюлозы производится в аппаратах как периодического, так и непрерывного действия.

Измельчение в аппаратах периодического действия

Основными факторами, определяющими условия проведения процесса и свойства измельченной щелочной целлюлозы, являются: а) время измельчения, б) температура измельчения, в) аппаратное оформление процесса.

Влияние времени измельчения на свойства щелочной целлюлозы схематически показано на рис. 63.

Как видно из этих данных, при увеличении времени измельчения закономерно снижается молекулярный вес целлюлозы и повышается содержание низкомолекулярных продуктов. Изменение насыпного веса в процессе измельчения происходит очень своеобразно: в начале процесса насыпной вес понижается, минимальное значение достигается через 30—40 мин., а при дальнейшем увеличении времени измельчения насыпной вес начинает снова повышаться. Это обстоятельство, по данным А. Б. Пакшвера и М. В. Бунина [11], объясняется «обкатыванием» измельченных частиц в аппарате и связанным с этим уплотнением волокнистого материала.

На основании этих данных нельзя, однако, сделать вывод, что время измельчения в аппаратах периодического действия может быть ограничено 30—40 мин., так как характеристика степени измельчения по изменению насыпного веса недостаточно надежна. По достижении минимума насыпного веса в материале остаются еще неизмельченные кусочки.

Обычно время измельчения составляет 2—2,5 часа.

Влияние температуры измельчения на свойства щелочной целлюлозы схематически показано на рис. 64.

При повышении температуры время, требующееся для измельчения, заметно не меняется.

Интенсивность процессов окислительной деструкции целлюлозы при повышении температуры увеличивается. Возможность значительного понижения молекулярного веса целлюлозы путем повышения температуры измельчения щелочной целлюлозы и послужила



Рис. 63. Влияние времени измельчения на свойства щелочной целлюлозы:

1 — содержание гемицеллюлозы; 2 — насыпной вес; 3 — молекулярный вес целлюлозы

отправным пунктом для предложения о частичной замене процесса предсозревания щелочной целлюлозы измельчением ее при повышенной температуре, реализованного в настоящее время на большинстве заводов вискозного волокна (при работе на измельчителях периодического действия).

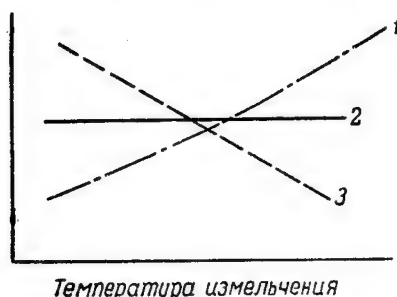


Рис. 64. Влияние температуры измельчения на продолжительность измельчения и на свойства щелочной целлюлозы:

1 — содержание гемицеллюлозы; 2 — время измельчения; 3 — молекулярный вес целлюлозы

При установлении температуры измельчения необходимо учитывать, что в процессе измельчения выделяется значительное количество тепла в результате перехода механической энергии, расходуемой на работу измельчителя, в тепловую.

Для получения после измельчения продукта с одинаковым молекулярным весом необходимо температуру в процессе измельчения выдерживать достаточно точно, в пределах $\pm 0,2^\circ$. Для регулирования температуры в большинстве случаев производят охлаждение аппарата

циркулирующей между двойными стенками аппарата охлаждающей водой или рассолом. Начальная температура измельчения составляет $20-21^\circ$, конечная $28-30^\circ$. Как правило, конечная температура в измельчителе должна соответствовать температуре предсозревания щелочной целлюлозы.

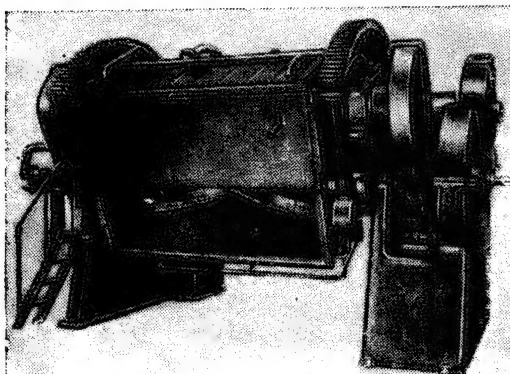


Рис. 65. Измельчитель периодического действия

(ножи) с фрезерованными зубьями (рис. 66). Валы могут вращаться в обоих направлениях и с различной скоростью.

Измельчение листов щелочной целлюлозы происходит при вращении валов в противоположные стороны. Основная работа ножей состоит не в разрезании частиц, а в растаскивании волокон, т. е. в разрыхлении волокнистой массы*.

* Подробнее о конструкции измельчителей см. С. А. Таиров, А. Б. Чачиани, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955.

Обычно измельчитель работает по следующему режиму: измельчение — 10—15 мин., перемешивание (достигаемое автоматическим изменением направления вращения ножей) — 2—3 мин. Перемешивание производится для повышения равномерности измельчения, в частности, для устранения залеживания измельченных кусочков в углах аппарата. Размер партии при измельчении, как пра-

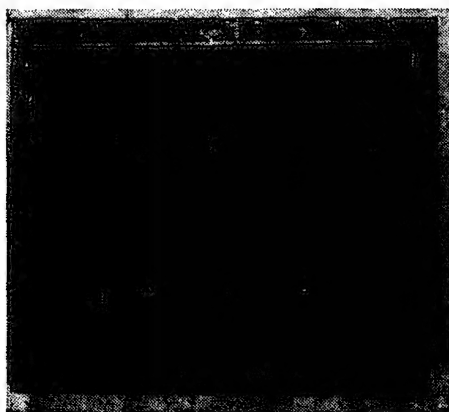


Рис. 66. Коленчатые валы измельчителя периодического действия

вило, соответствует размеру партии при мерсеризации. По окончании перемешивания аппарат опрокидывается, и измельченная щелочная целлюлоза высыпается из него.

Измельчение в аппаратах непрерывного действия

Измельчители непрерывного действия работают по принципу дисковой или ударной мельницы. В аппарате обычно имеются два диска, на которых радиально расположены зубья (от 2 до 5). Один из дисков вращается со скоростью 800—2000 об/мин., а другой установлен неподвижно. Щелочная целлюлоза из распределительного бункера поступает в один из измельчителей непрерывного действия, захватывается вращающимся диском и измельчается трением о неподвижный диск. Изменяя расстояние между дисками, можно регулировать степень измельчения щелочной целлюлозы.

В тех случаях, когда измельчению подвергается отжатая щелочная целлюлоза в листах, перед поступлением в измельчитель непрерывного действия листы должны быть предварительно разорваны на кусочки. Эта операция производится на специальном аппарате, так называемом разрыхлителе. В этом аппарате имеются вращающиеся валы, снабженные зубьями. Щелочная целлюлоза непрерывно поступает в разрыхлитель, захватывается зубьями и разрывается на кусочки размером 40—50 мм. Из разрыхлителя

материал поступает в распределительный бункер и затем в измельчитель непрерывного действия (рис. 67).

В качестве разрыхлителей могут быть использованы также волчки.

В распределительный бункер часто монтируют магнитный уловитель, который притягивает стальные предметы, случайно попавшие в щелочную целлюлозу.

Если целлюлоза подвергается мерсеризации в виде рыхлой массы, а отжим щелочной целлюлозы производится в аппаратах

непрерывного действия, в частности в шнек-прессах, предварительное разрыхление щелочной целлюлозы излишне.

Время пребывания щелочной целлюлозы в разрыхлителе и измельчителе непрерывного действия не превышает 3—5 мин. Следовательно, после измельчения в аппарате непрерывного действия (при отсутствии дополнительной обработки в измельчителях периодического действия) средний молекулярный вес целлюлозы получается выше, чем при измельчении в измельчителе периодического действия, что необходимо учитывать при установлении параметров процесса предварительного созревания.

Измельчители непрерывного действия, по сравнению с измельчителями периодического действия, имеют ряд преимуществ, основными из которых являются следующие:

Рис. 67. Измельчитель непрерывного действия

1. Высокая производительность аппарата. Так, например, суточная производительность такого аппарата составляет 25—50 тыс. кг щелочной целлюлозы, в то время как производительность измельчителя периодического действия, как правило, не превышает 9—10 тыс. кг в сутки.

2. Значительное уменьшение расхода электроэнергии и меньшие размеры требующихся производственных площадей. Расход электроэнергии на 1 т измельченной щелочной целлюлозы в 8—10 раз меньше, чем при измельчении в аппаратах периодического действия.

3. Уменьшение затраты рабочей силы.

Наряду с указанными преимуществами, непрерывное измельчение щелочной целлюлозы имеет ряд недостатков, основными из которых являются следующие:

1. Пониженный насыпной вес щелочной целлюлозы; вследствие большого прососа воздуха через аппарат насыпной вес составляет 100—120 г/л, т. е. на 30—40 % ниже, чем при измельчении в аппарате периодического действия. Пониженный насыпной вес обуславливает уменьшение загрузки материала в аппараты, в которых происходит предсозревание и ксантогенирование; соответственно снижается производительность этих аппаратов *.

Для устранения этого недостатка щелочную целлюлозу, измельченную в аппарате непрерывного действия, в ряде случаев направляют в измельчитель периодического действия, где она подвергается дополнительной обработке в течение 20—30 мин. Насыпной вес щелочной целлюлозы после этой обработки повышается до 180—200 г/л.

Уплотнение щелочной целлюлозы может быть достигнуто также установкой специальных прижимных валиков на транспортной ленте, на которой измельченная щелочная целлюлоза передается на предсозревание.

2. Трудность регулирования температуры при этом процессе. Дополнительная обработка щелочной целлюлозы в измельчителе периодического действия имеет своей целью также и темперирование измельченной щелочной целлюлозы.

3. Изменение состава щелочной целлюлозы в результате частичного испарения влаги в процессе измельчения.

Несмотря на указанные недостатки, которые могут быть в значительной степени устранены, метод непрерывного измельчения щелочной целлюлозы является прогрессивным и рациональным и получил широкое промышленное применение.

Необходимое условие применения метода непрерывного измельчения — организация непрерывного питания измельчителя и непрерывного транспортирования щелочной целлюлозы от измельчителя в аппарат, в котором проводится предсозревание, и затем в цех ксантогенирования.

4. СНИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ПРЕДСОЗРЕВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ)

Измельченная щелочная целлюлоза подвергается дополнительной окислительной деструкции для понижения среднего молекулярного веса. Это необходимо для регулирования вязкости прядильного раствора. Как уже указывалось, вязкость концентрированных прядильных растворов резко изменяется даже при сравнительно незначительных изменениях молекулярного веса растворяемого полимера. Вискозный раствор с требующейся вязкостью и концентрацией ксантогената в растворе не может быть получен, если применять для ксантогенирования щелочную целлюлозу сразу после измельчения,

* Если ксантогенирование проводится в вакуум-ксантатсмесителях, то это обстоятельство имеет меньшее значение.

проведенного в обычных условиях. При применении такого продукта получают вязкозные растворы значительно более высокой вязкости, чем это допустимо по технологическим параметрам, что затрудняет возможность их переработки. При нормальной вязкости такие растворы должны содержать пониженное количество ксантогената целлюлозы, что нецелесообразно по технико-экономическим соображениям. Поэтому для получения вязкозного раствора нормального состава необходимо дополнительно понизить молекулярный вес щелочной целлюлозы.

Изменение молекулярного веса целлюлозы на отдельных стадиях технологического процесса получения вязкозного волокна может быть схематически характеризовано следующими данными:

	Степень полимери- зации *
Исходная сульфитная целлюлоза	800—1000
После мерсеризации	750—900
После измельчения:	
измельчитель непрерывного действия	700—850
или	
измельчитель периодического действия	600—700
После дополнительной деструкции (предсозревание)	450—550
• ксантогенирования	350—400
• созревания	350—400
Готовое волокно	300—350

Следовательно, в процессе дополнительной деструкции измельченной щелочной целлюлозы средняя степень полимеризации целлюлозы должна быть понижена с 600—850 до 450—550.

Методы снижения молекулярного веса щелочной целлюлозы

Снижение молекулярного веса может быть достигнуто различными путями, из которых наибольший интерес представляют: а) применение в качестве исходного материала древесной целлюлозы с пониженной степенью полимеризации; б) более интенсивная деструкция целлюлозы в процессе мерсеризации; в) более интенсивная деструкция целлюлозы в процессе измельчения; г) дополнительная деструкция целлюлозы по окончании измельчения (предсозревание).

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Основным преимуществом первых трех методов является устранение или значительное сокращение процесса предсозревания и тем самым упрощение процесса, уменьшение площади цехов и сокращение общей продолжительности производственного цикла. При-

* Эти данные имеют только сравнительное, а не абсолютное значение, так как определение молекулярного веса проводилось путем вискозиметрических измерений в медно-аммиачном растворе при наличии в нем небольшого количества кислорода воздуха.

менение исходной целлюлозы с более низкой степенью полимеризации, с тем чтобы после мерсеризации и измельчения, проведенных в нормальных условиях, получить щелочную целлюлозу требующейся степени полимеризации (не выше 550), является целесообразным мероприятием. Особенно большое значение имеет применение более низкомолекулярной целлюлозы при получении вязкого раствора в одном аппарате.

Основная трудность получения целлюлозы с более низким молекулярным весом — разработка таких условий проведения процессов выделения целлюлозы из древесины (по сульфитному или сульфатному методу), при которых удалось бы получать целлюлозу со степенью полимеризации 600—700 при достаточно высоком выходе продукта, высокой равномерности его и нормальном содержании в нем α -целлюлозы.

Более интенсивная деструкция целлюлозы в процессе мерсеризации может быть осуществлена: а) проведением мерсеризации при более высокой температуре или б) добавкой окислителей в мерсеризационный раствор.

Повышение температуры мерсеризации при проведении процесса с большими модулями жидкости нецелесообразно. Чтобы достигнуть требующейся деструкции целлюлозы (без дополнительного процесса предсозревания), необходимо повысить температуру мерсеризации до 50—60°, что связано с увеличением количества соды, образующейся в результате взаимодействия щелочи с углекислотой воздуха, и с усложнением условий работы. Этот вариант в производственных условиях при работе на ваннах-прессах не применяется.

Некоторое применение получил метод добавки окислителей в мерсеризационный раствор. Из окислителей, вызывающих деструкцию целлюлозы в сильнощелочной среде, наибольший интерес представляет перекись натрия или перекись водорода, которая в щелочной среде образует перекись натрия. Этот метод деструкции целлюлозы часто называют методом химической деструкции, что едва ли правильно, так как все методы деструкции целлюлозы (в том числе и процесс предсозревания), применяемые на отдельных стадиях технологического процесса производства вязкого волокна, являются химическими.

Для достижения требуемого снижения молекулярного веса целлюлозы в мерсеризационный раствор добавляют до 0,5% H_2O_2 от веса раствора или 10% от веса целлюлозы, что, естественно, экономически нецелесообразно [12]*.

Наряду с преимуществами этого метода, связанными с возможностью полного или частичного устранения процесса предсозревания, он имеет ряд недостатков, ограничивающих возможность его широкого промышленного применения. Эти недостатки следующие:

* При мерсеризации в аппаратах ВА с малыми модулями щелочи количество добавляемой перекиси водорода значительно уменьшается и не превышает 1—1,5% от веса целлюлозы.

1) необходимость точной дозировки добавок перекиси водорода или перекиси натрия для достижения одинакового снижения молекулярного веса целлюлозы; 2) сравнительно высокий расход реагентов, достигающий до 0,1—0,15 кг на 1 кг целлюлозы.

Интенсивность окислительной деструкции целлюлозы перекисью водорода в присутствии щелочи тем больше, чем выше концентрация NaOH в растворе. Так, например, по данным Н. В. Шулятиковой, при добавлении одного и того же количества перекиси натрия в раствор щелочи требующееся снижение степени полимеризации целлюлозы (с 835 до 350) достигалось в 4 %-ном растворе NaOH через 144 часа, в 8 %-ном — через 22 часа и в 18 %-ном — через 2 часа.

Более сильная деструкция целлюлозы в процессе измельчения достигается повышением температуры измельчения. При конечной температуре измельчения 34—35° и проведении процесса в течение 2—2,5 час. достигается в большинстве случаев та же средняя степень полимеризации целлюлозы, что и при измельчении при 22—26° и последующем предсозревании целлюлозы в течение 18—24 час. [13]. При этом методе получения вязкого раствора без предсозревания не требуется дополнительной затраты химических реагентов или изменения аппаратуры. Снижение молекулярного веса целлюлозы протекает достаточно равномерно вследствие непрерывного перемешивания материала.

Недостаток метода — повышенная температура щелочной целлюлозы, поступающей на ксантогенирование, в связи с чем требуется охлаждать ее в измельчителе или в аппарате для ксантогенирования в течение 30—40 мин. или же увеличивать расход сероуглерода при ксантогенировании. Этот недостаток почти не имеет места при ксантогенировании по так называемому «обратному температурному режиму», при котором процесс начинается при повышенной температуре, а заканчивается при более низкой температуре.

Хотя при использовании любого из указанных методов процесс предсозревания может быть полностью устранен, тем не менее и в этом случае целесообразно устанавливать параметры процесса таким образом, чтобы для получения ксантогената целлюлозы с требуемым молекулярным весом щелочная целлюлоза выдерживалась перед ксантогенированием в течение 8—10 час. при 28—30°. Создание подобного «буфера» обеспечивает возможность более гибкого управления технологическим процессом, особенно при использовании целлюлозы, недостаточно равномерной по молекулярному весу.

Важным моментом, определяющим целесообразность применения того или иного метода снижения молекулярного веса целлюлозы, кроме приведенных соображений, является однородность целлюлозы по величине макромолекул (микрооднородность) после обработки, приводящей к снижению ее молекулярного веса. При одном и том же среднем молекулярном весе полидисперсность целлюлозных материалов может существенно различаться. Чем равно-

мернее проведена обработка целлюлозы, чем ниже содержание низкомолекулярных фракций, тем более она пригодна для переработки в искусственное волокно.

По данным Клейнерта и Месмера [14], деструкция целлюлозы в процессе предсозревания происходит значительно равномернее и полидисперсность целлюлозы меньше, чем в результате снижения молекулярного веса в процессе варки или отбелки при выделении ее из древесины.

В настоящее время в технологической практике основным методом снижения молекулярного веса целлюлозы перед ксантогенированием все еще является более или менее длительное выдерживание отжатой измельченной щелочной целлюлозы при постоянной температуре. Этот процесс носит название предварительного созревания (предсозревания) щелочной целлюлозы. Этот термин неудачен, так как не характеризует механизма и сущности процессов, протекающих при выдерживании щелочной целлюлозы. В свое время (25—30 лет назад), когда механизм этого процесса, а также характер физико-химических и химических изменений, протекающих при выдерживании вязкозных растворов (созревание вискозы), не были достаточно выяснены, процессы, протекающие при выдерживании щелочной целлюлозы, рассматривались как предварительный этап, обеспечивающий созревание вязкозного раствора. В настоящее время термин «предсозревание» сохраняет только историческое значение, так как, в отличие от созревания вязкозного раствора, никакого «созревания» щелочной целлюлозы, т. е. изменения ее химического состава, при выдерживании не происходит.

Предсозревание щелочной целлюлозы является одним из вариантов метода окислительной деструкции целлюлозы — окисления целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде. В отличие от методов окисления целлюлозы некоторыми окислителями (N_2O_4 , HJO_4), при которых имеет место преимущественно избирательное окисление первичных или вторичных спиртовых групп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы [15], окисление целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде не носит избирательного характера. При действии воздуха могут окисляться (до карбонильных или карбоксильных групп) как первичные, так и вторичные спиртовые группы. Так как альдегидные группы в присутствии щелочи легко изменяются, то в большинстве случаев содержание альдегидных групп после предсозревания не увеличивается, в то время как количество карбоксильных групп закономерно повышается. Так, например, по данным Е. А. Меос и А. С. Шпитального [16], после предсозревания щелочной целлюлозы в течение длительного времени содержание карбоксильных групп в целлюлозе увеличивается в 4—5 раз.

Наряду с понижением среднего молекулярного веса целлюлозы, характеризующим уменьшением вязкости разбавленных растворов целлюлозы, регенерированной из щелочной целлюлозы, в процессе предсозревания происходит увеличение количества низкомолекулярных продуктов распада целлюлозы и веществ, имеющих повышен-

ное содержание карбоксильных групп и вследствие этого растворимых в щелочи.

Изменение в процессе предсозревания свойств препаратов целлюлозы и получаемых из нее вязкозных растворов схематически показано на рис. 68. Понижение молекулярного веса является результатом действия кислорода на целлюлозу в присутствии щелочи. Если отжатую щелочную целлюлозу, из которой адсорбированный кислород был предварительно удален откачкой в высоком вакууме (0,01 мм), выдерживать даже при 100° в течение 8 дней, то степень

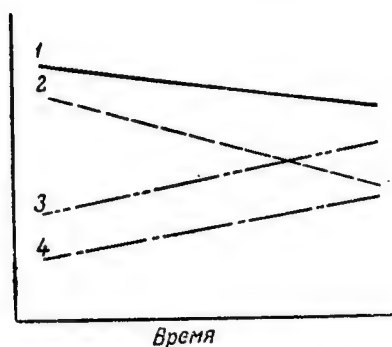


Рис. 68. Изменение свойств целлюлозы в процессе предсозревания:

1 — молекулярный вес целлюлозы; 2 — вязкость вязкозных растворов; 3 — содержание карбоксильных групп; 4 — количество низкомолекулярных фракций

полимеризации понижается с 1600 только до 1300. При выдерживании щелочной целлюлозы на воздухе в тех же условиях степень полимеризации целлюлозы понижалась до 70. Влияние количества кислорода на интенсивность понижения молекулярного веса целлюлозы в процессе предсозревания всегда учитывается в технологической практике, и в ряде случаев для уменьшения скорости этого процесса к щелочной целлюлозе добавляют восстановитель (обычно сульфит натрия).

Интенсивность окислительной деструкции целлюлозы в процессе предсозревания зависит не только от количества кислорода, но и от концентрации щелочи в щелочной целлюлозе. Чем выше концентрация

щелочи, тем быстрее происходит процесс окислительной деструкции. Хотя в технологической практике содержание щелочи в щелочной целлюлозе изменяется в очень узких пределах, тем не менее указанная зависимость представляет большой интерес для изучения механизма этого процесса. В табл. 45 приведены данные Н. В. Шулятиковой об интенсивности окислительной деструкции целлюлозы кислородом воздуха в присутствии щелочи различной концентрации.

Таблица 45
Влияние концентрации щелочи в щелочной целлюлозе на интенсивность окислительной деструкции целлюлозы кислородом воздуха*

Состав щелочной целлюлозы в %		Время воздействия (дни)	Степень полимеризации регенерированной целлюлозы
α-целлюлоза	NaOH		
31,3	3,1	26	375
26,2	7,2	4	290
27,4	16,1	1,5	154

* Степень полимеризации исходной целлюлозы 840. Температура опытов 23°.

В 1949 г. Энтвайстл, Колл и Вудинг опубликовали подробное исследование механизма окисления щелочной целлюлозы кислородом воздуха [17]. Авторы работы исходят из предположения, что процесс окисления является цепной реакцией, проходящей через стадию образования свободных радикалов, причем в начальной стадии окисления в результате присоединения атома кислорода к глюкозидному кислороду образуются гидроперекиси состава Целл-О-ОН. Наличие гидроперекисей было доказано экспериментально. Распад этих соединений и обуславливает образование радикалов и начало цепной реакции. Для доказательства цепного характера реакции окисления щелочной целлюлозы указанные исследователи вводили в щелочную целлюлозу вещества, способные распадаться в щелочной среде с образованием свободных радикалов, например гидроокись бензолдиазония, которая распадается, образуя свободные радикалы C_6H_5 и OH . Добавление небольших количеств таких веществ значительно ускоряет окисление щелочной целлюлозы. Наоборот, введение небольшого количества веществ, ингибирующих эту цепную реакцию, резко замедляет и даже приостанавливает процесс окислительной деструкции целлюлозы в щелочной среде.

Интенсивность окислительной деструкции целлюлозы при предсозревании тем больше, чем выше температура и чем больше воздуха имеется в реакционной среде. Значительное влияние на скорость процесса оказывают различные примеси, способные ускорять или замедлять, а в отдельных случаях вообще приостанавливать процесс окисления целлюлозы.

В результате предсозревания уменьшается разница в величине отдельных макромолекул целлюлозы, т. е. повышается микрооднородность целлюлозы.

Основные параметры процесса предсозревания

Основными параметрами, определяющими условия проведения процесса предсозревания и интенсивность деструкции целлюлозы, являются: а) время предсозревания, б) температура предсозревания, в) степень отжима щелочной целлюлозы, г) наличие добавок к щелочной целлюлозе, д) свойства исходной целлюлозы, е) действие света.

Время предсозревания. Время предсозревания щелочной целлюлозы зависит от температуры предсозревания, степени полимеризации целлюлозы после измельчения и от требуемых свойств и состава вязкого раствора и концентрации ксантогената целлюлозы в растворе.

Чем ниже температура предсозревания, чем выше степень полимеризации щелочной целлюлозы после измельчения и чем выше должно быть содержание ксантогената целлюлозы в получаемом вязком растворе (при постоянной вязкости), тем больше должно быть время предсозревания.

За последние годы в результате интенсификации процесса предсозревания, в основном путем повышения температур измельчения и предсозревания, продолжительность этого процесса значительно сократилась. Если при проведении процесса при 21—22° продолжительность предсозревания составляла 50—70 час., то при 26—30° она не превышает 20—24 час. *. Возможно дальнейшее снижение времени предсозревания до 8—10 час.

При получении вискозы в одном аппарате продолжительность процесса предсозревания, проводимого при 50—60°, не превышает 2—3 час.

Наиболее интенсифицированный процесс предсозревания разработан и реализован в производственных условиях в Польше З. Рыбицким [18]. При осуществлении этого, так называемого гидротермического метода предсозревания основная стадия процесса проводится в течение 15 мин. при 58°. Для такого повышения температуры щелочной целлюлозы в минимальное время в измельчитель непрерывного действия, в который после мерсеризации поступает щелочная целлюлоза, подается из сопла острый пар. В результате этой обработки происходит нагрев щелочной целлюлозы в течение 3—5 мин. до требующейся температуры. Измельченная щелочная целлюлоза, нагретая до 58°, поступает в непрерывно действующий аппарат — мешалку-термостат, где перемешивается в течение 15 мин. при этой температуре. Выходящая из мешалки щелочная целлюлоза поступает на ленточный транспортер, где многократно пересыпается с одной ленты на другую в течение 2—3 мин. и охлаждается кондиционированным воздухом до 44°. Еще более эффективное охлаждение щелочной целлюлозы до требующейся температуры может быть осуществлено при помощи пневмотранспорта.

Вторая стадия процесса предсозревания, при которой достигается получение целлюлозы требующейся степени полимеризации, осуществляется в течение 2—3 час. при 40° в бункерах или других аппаратах. Затем щелочная целлюлоза пневмотранспортом подается в ксантогенатор. Во время подачи пневмотранспортом масса охлаждается до 18—20°. Следовательно, общая продолжительность предсозревания при этом интенсифицированном методе, осуществляемом при температуре 58—40°, не превышает 3—3,5 час.

Температура предсозревания. Температура является основным фактором, определяющим интенсивность процесса окислительной деструкции целлюлозы. Влияние температуры предсозревания схематически показано на рис. 69.

При установлении температуры предсозревания необходимо предусмотреть, чтобы температура в помещении или в аппарате, в котором проводится процесс, совпадала с температурой щелочной целлюлозы, выгруженной из измельчителя. Это требование имеет большое значение ввиду незначительной теплопроводности рыхлой

* Обычно время предсозревания считают, начиная с момента отжима щелочной целлюлозы. Следовательно, время измельчения также включается в общую продолжительность процесса предсозревания.

измельченной щелочной целлюлозы, в результате чего выравнивание температуры щелочной целлюлозы после измельчения до температуры, при которой должно проводиться предсозревание, происходит очень медленно.

Процесс предсозревания всегда должен проводиться при строго постоянной температуре. Изменение температуры предсозревания на 1° (в интервале $25-30^\circ$) изменяет вязкость получаемых вязкозных растворов на 15—20%. Поэтому предсозревание проводится в аппарате, в котором температура поддерживается с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Степень отжима щелочной целлюлозы. На скорость процесса предсозревания оказывает влияние степень отжима щелочной целлюлозы. Чем выше степень отжима, т. е. чем больше количество щелочи в препарате щелочной целлюлозы (при одной и той же концентрации), тем медленнее при прочих равных условиях протекает процесс окислительной деструкции целлюлозы. Это объясняется, по-видимому, растворимостью кислорода воздуха в растворе щелочи и затруднением его диффузии к макромолекулам целлюлозы при повышенном количестве щелочи в щелочной целлюлозе. Этим же обстоятельством объясняется факт, что при одной и той же температуре понижение молекулярного веса целлюлозы, находящейся в растворе щелочи, происходит значительно медленнее, чем отжатой щелочной целлюлозы.

Добавки к щелочной целлюлозе. Добавление небольшого количества некоторых веществ к щелочной целлюлозе в процессе мерсеризации или измельчения может, в зависимости от характера применяемого вещества, значительно замедлить или ускорить предсозревание щелочной целлюлозы.

Замедлителями процесса окислительной деструкции щелочной целлюлозы являются: а) восстановители, связывающие кислород; б) вещества, обрывающие растущую материальную цепь (если рассматривать процесс окисления целлюлозы как цепную реакцию).

Из восстановителей практическое применение для замедления процесса предсозревания в некоторых случаях получил сульфит натрия.

В качестве замедлителей процесса предсозревания могут быть применены [17] такие вещества, как серебро и золото. Механизм на первый взгляд непонятного ингибирующего действия этих веществ, не являющихся восстановителями, может быть объяснен лишь в том

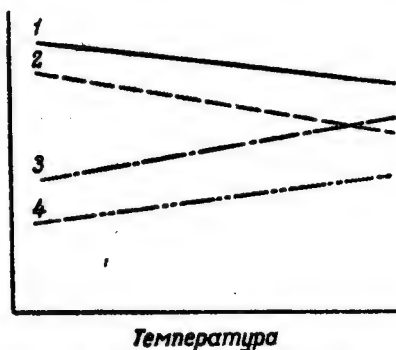


Рис. 69. Влияние температуры предсозревания на свойства целлюлозы и получаемых вязкозных растворов:

1 — молекулярный вес целлюлозы; 2 — вязкость вязкозного раствора; 3 — количество продуктов, растворимых в щелочи; 4 — содержание карбоксильных групп

случае, если исходить из представления об окислении целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде, как о цепной реакции.



Рис. 70. Изменение скорости окислительного распада целлюлозы при добавлении ингибиторов:

1 — без ингибитора; 2 — добавка 0,0043% Ag; 3 — добавка 0,05% Ag (от веса щелочной целлюлозы)

присутствии добавок. Такими реагентами являются малоустойчивые вещества, распадающиеся с образованием свободных радикалов, а также некоторые металлы, взятые в очень небольшом количестве (0,005—0,01% от веса целлюлозы).

Наиболее активными катализаторами процесса предсозревания являются кобальт, железо и марганец. Интересно, что активирующее действие марганца проявляется только при очень небольших концентрациях. При повышении концентрации (0,05—0,1% от веса целлюлозы) он действует как ингибитор реакции окисления. Процесс окисления целлюлозы резко ускоряется и при наличии небольших количеств сернистого натрия. Так, например, в присутствии 0,3% Na_2S скорость поглощения кислорода целлюлозой повышается в первые 40—70 мин. в 15—20 раз, а в присутствии 1,6% Na_2S — более чем в 100 раз [19].

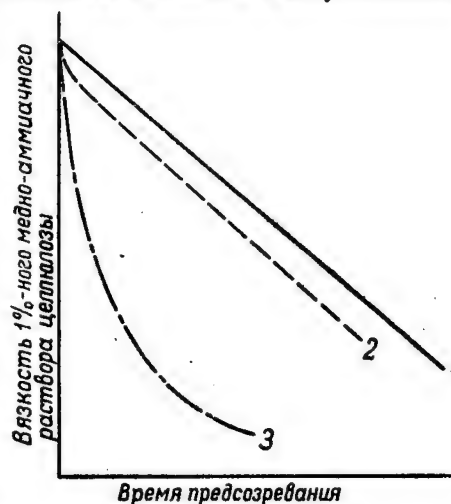


Рис. 71. Изменение скорости окислительного распада целлюлозы в присутствии ускорителей:

1 — без ускорителя; 2 — добавка 0,05% бензолдиазония; 3 — добавка 0,5% бензолдиазония (от веса щелочной целлюлозы)

Свойства исходной целлюлозы. Большое влияние на скорость процесса предсозревания оказывают также свойства исходной целлюлозы. Наличие в целлюлозе примесей веществ, обладающих восстановительными свойствами, т. е. способных взаимодействовать с кислородом интенсивнее, чем гидроксильные группы макромолекул целлюлозы, обуславливает замедление процесса предсозревания. К таким примесям относятся низкомолекулярные полисахариды, имеющие на конце молекул альдегидные группы, а также лигнин.

Чем большее количество низкомолекулярных полисахаридов остается в целлюлозе после мерсеризации или образуется в результате деструкции в процессе измельчения, тем медленнее протекает, при прочих равных условиях, процесс предсозревания.

Как было показано О. П. Головой и Г. И. Шеверницкой [20], с увеличением содержания лигнина в древесной целлюлозе скорость предсозревания понижается. Поэтому в одних и тех же условиях скорость окислительной деструкции щелочной целлюлозы, полученной из хлопковой целлюлозы, всегда выше, чем щелочной целлюлозы, полученной из древесной целлюлозы. По-видимому, кислород воздуха в первую очередь окисляет карбонильные или другие, легко окисляющиеся группы молекул лигнина. В этом отношении влияние лигнина аналогично влиянию восстановителей, добавляемых к щелочной целлюлозе.

Действие света. Имеются данные, что скорость процесса предсозревания увеличивается при действии света. Возможно, что в этом случае, наряду с окислительной деструкцией, происходит в некоторой степени и фотохимическая деструкция целлюлозы.

Для исключения влияния света и облегчения выдерживания постоянной температуры в помещении предсозревание проводят в камере без естественного освещения или в закрытом аппарате.

Аппаратурное оформление процесса предсозревания

Аналогично другим стадиям технологического процесса получения вязкого раствора, предсозревание может осуществляться в аппаратах трех типов: а) периодического действия, б) непрерывного действия, в) в том же аппарате, в котором проводятся и остальные стадии процесса получения вязкого раствора (при получении вязкозы в одном аппарате).

При проведении процесса в аппаратах периодического действия для предсозревания применяют металлические ящики, в которые засыпают измельченную щелочную целлюлозу. Ящики закрывают плотными крышками для предохранения массы от подсыхания и устанавливают в камере с постоянной температурой.

Для предсозревания применяют:

- а) небольшие ящики емкостью 70—100 л, рассчитанные на загрузку 20—30 кг щелочной целлюлозы;
- б) ящики емкостью 350—400 л, рассчитанные на загрузку около 100 кг щелочной целлюлозы;
- в) бункеры емкостью 3000—5000 л.

Несмотря на то, что применение больших ящиков уменьшает количество требующейся аппаратуры, они не получили широкого применения по следующим причинам:

1. При проведении предсозревания в больших ящиках, в результате выделения тепла при частичном окислении целлюлозы, температура внутри ящика повышается на $5-6^{\circ}$, тогда как в малых ящиках, где отвод тепла от щелочной целлюлозы происходит быстрее, повышение температуры не превышает 2° . Поэтому в больших ящиках предсозревание протекает менее равномерно.

2. Большой вес ящика со щелочной целлюлозой (100—120 кг) затрудняет работу (при ручной транспортировке ящиков в камеру предсозревания и затем на ксантогенирование) и требует увеличенной затраты рабочей силы.

На современных крупных заводах вискозного волокна проведение процесса в небольших ящиках не представляется возможным. Достаточно указать, что на заводе производительностью 50 тыс. кг волокна в сутки при продолжительности процесса предсозревания 20—24 часа потребовалось бы около 3000 ящиков.

Для устранения указанных недостатков предложено проводить процесс предсозревания в больших бункерах емкостью 3000—5000 л (600—1000 кг щелочной целлюлозы). Подача щелочной целлюлозы в бункер производится при помощи транспортеров, с которых щелочная целлюлоза снимается скребками и сыпается в бункер. По окончании предсозревания щелочная целлюлоза высыпается из бункеров в тележки и затем поступает на ксантогенирование. При проведении процесса в бункерах и при механизированном транспорте устраняются затруднения, связанные с транспортировкой.

Однако основной недостаток стационарных аппаратов, особенно большой емкости, в которых щелочная целлюлоза выдерживается без перемешивания, сохраняется и в этом случае. Он заключается в значительной разности температур в отдельных местах бункера вследствие выделения тепла в процессе окисления и плохой теплопроводности щелочной целлюлозы. Устранение этого недостатка возможно только перемешиванием щелочной целлюлозы в процессе предсозревания или проведением процесса в тонком слое. Эти требования выполняются при непрерывном предсозревании щелочной целлюлозы.

Непрерывное предсозревание в настоящее время осуществляется в двух вариантах: а) на пластинчатых транспортерах и б) во вращающейся трубе.

При проведении предсозревания на пластинчатых транспортерах измельченная щелочная целлюлоза подается на них транспортной лентой и ковшевым элеватором. Равномерное распределение щелочной целлюлозы достигается при помощи качающегося ленточного транспортера, снабженного распределительной воронкой и делающего несколько качаний в минуту.

В камере предсозревания установлены один над другим два или несколько пластинчатых транспортеров (рис. 72 и 73).

Щелочная целлюлоза загружается на пластины верхнего транспортера 2, проходит последовательно три ленты транспортера, пересыпаясь с одной ленты на другую. Дойдя до конца транспортера, масса при помощи люлечно-ковшевого конвейера 3 передается на второй пластинчатый транспортер 4, где также проходит последовательно три ленты, и затем ссыпается на ленточные конвейеры 5, а потом 6, которые передают ее на ксантогенирование. Проведение процесса на двух транспортерах объясняется необходимостью увеличения продолжительности процесса, так как ускорение процесса



Рис. 72. Транспортер для предсозревания щелочной целлюлозы

предсозревания путем повышения температуры в камере с повышенной влажностью приводит к значительному ухудшению условий труда. Изменение продолжительности предсозревания достигается изменением скорости движения транспортерных лент в пределах 8—37 м/час. Продолжительность предсозревания на транспортере составляет 18—32 час.

Высота слоя щелочной целлюлозы на отдельных транспортерах — от 100 до 500 мм.

При проведении процесса на транспортерах необходимо поддерживать в камере не только постоянную температуру, но и повышенную влажность (90—92%), во избежание частичного подсыхания щелочной целлюлозы на транспортере. Производительность камеры при наличии шести лент шириной 3—5 м и длиной 70—80 м каждая достигает 60 тыс. кг щелочной целлюлозы в сутки.

Недостатками процесса предсозревания на ленточных транспортерах являются повышенное образование соды в щелочной целлюлозе за счет поглощения углекислоты воздуха, а также необходимость тщательного кондиционирования помещения как по темпера-

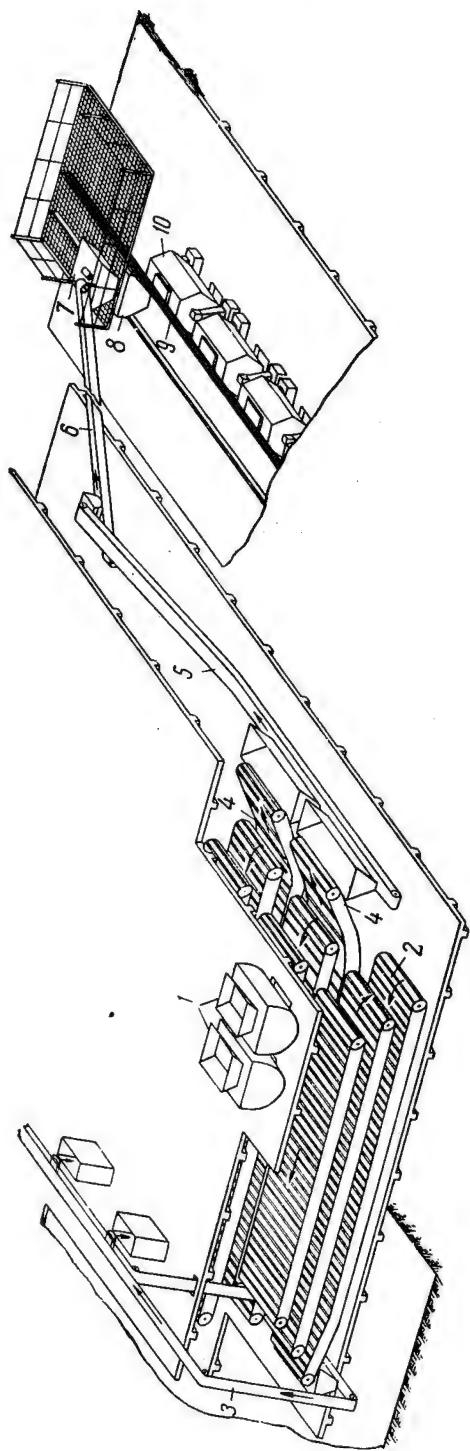


Рис. 73. Схема транспортировки щелочной целлюлозы:
1 — уплотнители; 2 — пластинчатые транспортеры; 3 — люочно-ковшовой конвейер; 4 — пластинчатые транспортеры; 5 и 6 — ленточные конвейеры; 7 — промежуточный бункер; 8 — механизированная тележка; 9 — подвижные пути; 10 — кантатбарабан

туре, так и по влажности. В связи с необходимостью поддерживать высокую влажность нельзя повышать температуру в цехе выше 25—26° из-за ухудшения при этом условий труда и, следовательно, нельзя значительно интенсифицировать процесс предсозревания.

При проведении предсозревания во вращающихся трубах щелочная целлюлоза после измельчения поступает в бункер и затем во вращающуюся трубу (рис. 74), которая установлена с небольшим уклоном (около 1°), что обеспечивает постепенное пересыпание и передвижение щелочной целлюлозы по направлению к выходу, и



Рис. 74. Вращающаяся труба для предсозревания щелочной целлюлозы

вращается очень медленно (один оборот в 4—6 мин.). Регулирование температуры производится циркуляцией теплой или холодной воды в рубашке трубы. Выдерживание постоянной температуры помещения в этом случае излишне. Размеры трубы: диаметр — 2,7 м, длина — 30—40 м.

В трубе помещается до 30 тыс. кг измельченной щелочной целлюлозы. Время прохождения щелочной целлюлозы составляет в зависимости от скорости вращения трубы от 12 до 24 час.

Щелочная целлюлоза, выходящая из трубы, обычно попадает в две более короткие (длина 10—20 м) вращающиеся трубы, в которых производится охлаждение ее до начальной температуры ксантогенирования (обычно 20—25°). Благодаря наличию нескольких труб для первой трубы может быть задан любой температурный режим, не связанный с начальной температурой ксантогенирования, что является преимуществом аппаратов этого типа.

Вопрос о равномерности деструкции целлюлозы при непрерывном предсозревании, в частности при предсозревании во вращаю-

щейся трубе, когда пересыпание щелочной целлюлозы может происходить не вполне равномерно (залеживание у краев трубы), до настоящего времени экспериментально не изучен.

При непрерывном предсозревании особенно большое значение имеет правильная организация механизированного транспорта рыхлой массы щелочной целлюлозы к отдельным аппаратам.

Ниже приводится одна из типовых схем механизированного транспорта, осуществленного в производственных условиях.

Щелочная целлюлоза из мерсеризационного пресса попадает в волчок, где разрывается на кусочки, и затем на транспортерной ленте поступает через бункер в шайбовую мельницу.

Измельченная в шайбовой мельнице щелочная целлюлоза передается по транспортеру в бункер и затем в измельчитель периодического действия, где при перемешивании достигается повышение насыпного веса измельченной щелочной целлюлозы.

Выгружаемая из измельчителя щелочная целлюлоза поступает в бункер и затем при помощи транспортера в камеру предсозревания, где процесс проводится непрерывно на пластинчатом транспортере или во вращающейся трубе.

Выходящая из камеры предсозревания щелочная целлюлоза проходит на транспортере над электромагнитным сепаратором и загружается в бункер, а оттуда в аппарат для ксантогенирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, В. А. Каргин, Т. А. Финкельштейн, «Текстильная промышленность», № 10, 9 (1950).
2. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 168—192.
3. М. А. Гинзберг, З. А. Роговин, ЖОХ, 21, 933 (1951).
4. R. Bartunek, Das Papier, 9, № 11—12, 254 (1955).
5. R. Bartunek, Das Papier, 7, № 9—10 (1953).
6. Р. С. Нейман, Н. А. Пономарева, К. М. Федорова, Обмен техническим опытом, Искусственное волокно, сб. 1, стр. 41, Гизлегпром, 1952.
7. R. Bartunek, Koll. Z., № 1—3 (1956).
8. С. А. Таиров, А. Б. Чачхияни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955.
9. Synthetic Fibre Development in Germany, p. 14, 159.
10. Е. М. Лев, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. I, Гизлегпром, 1951, стр. 74.
11. А. Б. Пакшвер, М. В. Бунин, «Искусственное волокно», № 7, 5 (1931).
12. Synthetic Fibre Development in Germany, p. 157.
13. З. А. Роговин, «Искусственное волокно», № 12, 9 (1931).
14. T. Kleinert, V. Mössner, Monatshefte f. Chemie, 85, № 3, 627 (1954).
15. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 284—300.
16. Е. А. Меос, А. С. Шпитальный, ЖПХ, 10, 1468 (1937).
17. Entwistle, Cole, Wooding, Text. Res. J., 19, 527, 609 (1949).
18. Z. Rybicki, Przenysl Chemiczny, XIII, № 1, 13; № 2, 99 (1957).
19. A. Mathes, Faserforsch. u. Textiltechnik, 4, 127 (1952).
20. О. П. Голова, Г. И. Шеверницкая, «Искусственное волокно», № 4, 9 (1932).

Глава X

ПОЛУЧЕНИЕ КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

По окончании процесса предсозревания щелочная целлюлоза подвергается обработке сероуглеродом. При этом происходит этерификация целлюлозы и образуется ксантогенат целлюлозы — сложный кислый эфир целлюлозы и дитиоугольной кислоты.

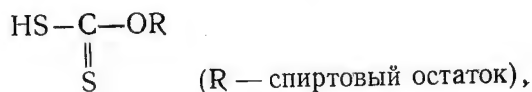
В отличие от щелочной целлюлозы, ксантогенат целлюлозы растворим в разбавленном растворе щелочи и даже в воде. Поэтому образование ксантогената целлюлозы является необходимой стадией технологического процесса получения вискозного волокна.

В отличие от другого сложного эфира целлюлозы — ацетилцеллюлозы, являющейся исходным материалом для приготовления прядильного раствора при производстве ацетатного шелка, ксантогенат целлюлозы — только промежуточный продукт при производстве вискозного волокна. В процессе формования волокна происходит полное омыление ксантогената, и получаемое вискозное волокно состоит из регенерированной целлюлозы. Это обстоятельство необходимо учитывать при установлении основных параметров процесса и, в частности, при определении количества сероуглерода для ксантогенирования.

1. ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Химия ксантогенатов целлюлозы, так же как и других эфиров целлюлозы, рассматривается в другом курсе и в специальных монографиях [1]. Поэтому мы ограничимся кратким изложением основных положений, которые необходимо учитывать при установлении параметров технологического процесса.

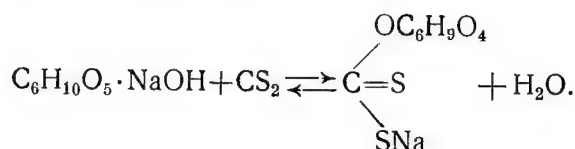
1. Ксантогеновыми кислотами называются сложные кислые эфиры дитиоугольной кислоты и спиртов общей формулы:



образующиеся при взаимодействии сероуглерода со спиртами.

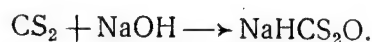
Свободные ксантогеновые кислоты неустойчивы и легко распадаются с выделением спирта и сероуглерода. Поэтому образование ксантогеновых кислот или, точнее, их солей происходит при взаимодействии сероуглерода со спиртами только в присутствии щелочей или органических оснований.

2. Образование ксантогената целлюлозы при действии сероуглерода (ангидрида дитиоугольной кислоты) на щелочную целлюлозу происходит по следующей схеме:

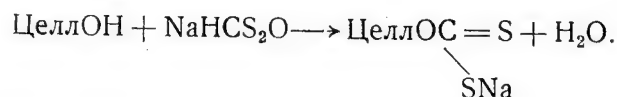


Это обратимая реакция. Под действием щелочи, всегда имеющейся в препаратах щелочной целлюлозы, при увеличении времени ксантогенирования может происходить обратный процесс частичного омыления образовавшегося ксантогената целлюлозы.

Имеется предположение [2], что в качестве промежуточного продукта при реакции ксантогенирования образуется растворимое в воде лабильное соединение — кислая натриевая соль дитиоугольной кислоты:

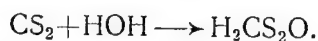


Дитиокарбонат натрия, реагируя с целлюлозой, образует ксантогенат целлюлозы:



Поэтому скорость процесса ксантогенирования и определяется скоростью образования дитиокарбоната.

А. И. Меос и К. Д. Лысенко показали, что для взаимодействия CS_2 как с этилатом натрия с образованием этилксантогената натрия, так и с щелочной целлюлозой с образованием ксантогената целлюлозы необходимо минимальное количество воды. При отсутствии воды эта реакция не может быть осуществлена. Активирующее влияние воды на реакцию образования ксантогенатов указанные исследователи объясняют необходимостью образования в качестве промежуточного продукта растворимой в воде дитиоугольной кислоты, которая легче диффундирует внутрь волокна и этерифицирует спиртовые группы целлюлозы:



Реакционная способность первичных и вторичных спиртовых групп макромолекул целлюлозы в реакции ксантогенирования различна. Как показали Л. Александру и З. А. Роговин [3], при получении ксантогенатов целлюлозы вторичные ОН-группы более

реакционноспособны. Так, например, в ксантогенате целлюлозы с $\gamma=100$ около 80% от общего числа тиокарбоновых групп расположено у вторичных спиртовых групп и только 20% — у первичных.

3. В зависимости от условий реакции и количества сероуглерода, примененного для этерификации целлюлозы, могут быть получены продукты любой степени этерификации, вплоть до триксантогената целлюлозы — продукта с $\gamma=300$. Высокоэтерифицированные ксантогенаты целлюлозы получают при применении большого избытка сероуглерода (до 300% от веса целлюлозы) [4]. Так как при производстве вискозного волокна ксантогенат целлюлозы является только промежуточным продуктом, то получение высокоэтерифицированных препаратов для производственных целей излишне и даже вредно. Для производства волокна и пленки ограничиваются получением продукта с $\gamma=50$. Задачей дальнейших исследований является получение и переработка полностью растворимых ксантогенатов с еще более низкой степенью этерификации.

4. Предварительное образование щелочной целлюлозы не является обязательным для получения ксантогенатов целлюлозы.

При применении целлюлозы, в которой большая часть водородных связей между макромолекулами разрушена, образование ксантогената целлюлозы сравнительно высокой степени этерификации происходит не только при этерификации щелочной целлюлозы, полученной в обычных условиях мерсеризации, но и при непосредственном действии сероуглерода на целлюлозу в присутствии 4%-ных и даже 1—2%-ных растворов NaOH. Образование ксантогената в таких условиях происходит при ксантогенировании низкомолекулярной целлюлозы, растворенной в растворе щелочи [5], или при дополнительной этерификации ксантогената целлюлозы, растворенного в щелочи. Ксантогенат целлюлозы может быть получен, как показали З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина и Т. И. Шейн [6] на примере ксантогенирования раствора тритилового эфира целлюлозы в хлороформе или в пиридине, и без щелочи, в присутствии органического основания (например, пиридина), образующего соответствующую соль целлюлозоксантогеновой кислоты.

Ксантогенат целлюлозы с $\gamma=50$ образуется и при действии сероуглерода на целлюлозу, предварительно обработанную 8%-ным раствором едкого натра и отжатую до тройного веса. Однако в отличие от ксантогената целлюлозы такой же γ , получаемого при действии сероуглерода на целлюлозу, обработанную 16—18%-ным раствором NaOH (щелочная целлюлоза), этот продукт не растворяется полностью в воде или в разбавленной щелочи [7].

Применение для ксантогенирования щелочной целлюлозы, т. е. продукта, в котором в результате действия концентрированного раствора NaOH разорвано значительное количество водородных связей между макромолекулами, и объясняется необходимостью получения полностью растворимых ксантогенатов целлюлозы.

Концентрация NaOH оказывает существенное влияние на скорость образования ксантогената целлюлозы. С увеличением концен-

трации NaOH в щелочной целлюлозе выше 22—24 % скорость процесса ксантогенирования замедляется [8], что объясняется понижением растворимости CS₂ в щелочи при повышении концентрации его в растворе и тем самым затруднением диффузии CS₂ к макромолекулам целлюлозы.

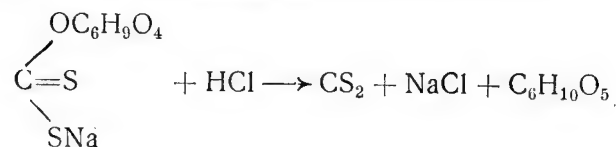
5. Так же как и другие эфиры целлюлозы, ксантогенат целлюлозы является физически и химически гетерогенным продуктом.

Полидисперсность ксантогената целлюлозы была доказана С. Н. Даниловым и С. М. Ризовым [9]. Они установили путем фракционного растворения ксантогената целлюлозы в растворах хлористого натрия различной концентрации, что ксантогенат целлюлозы, получаемый в обычных условиях этерификации, представляет собой также и химически неоднородный продукт. При среднем значении $\gamma = 55$ отдельные фракции ксантогената имели значение γ от 30 до 80.

Вывод о химической неоднородности ксантогената целлюлозы был подтвержден также Шерером и Филлипсом [10] путем фракционирования стабильных средних эфиров целлюлозоксантогеновой кислоты, образующихся при взаимодействии целлюлозы с диэтилхлор-ацетамидом.

Химическая неоднородность ксантогената оказывает большое влияние на физико-химические свойства вязкозных растворов. Чем равномернее проведено ксантогенирование и чем равномернее распределены тиокарбоновые группы в макромолекулах целлюлозы, тем ниже, при одних и тех же значениях γ , вязкость прядильных растворов одинаковой концентрации.

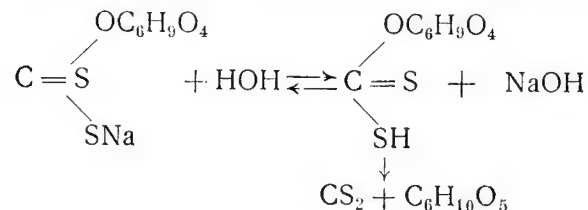
6. Ксантогенаты целлюлозы, так же как и ксантогенаты других спиртов, мало устойчивы к действию кислот. При действии минеральных кислот ксантогенат целлюлозы разлагается с выделением сероуглерода и с регенерацией из него целлюлозы:



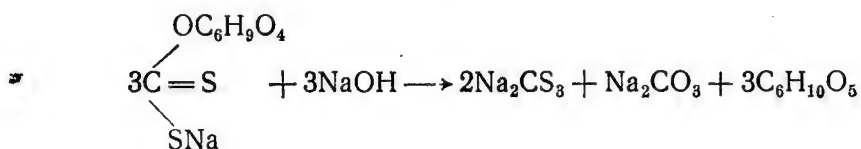
На разложении ксантогената целлюлозы при действии минеральных кислот основаны все методы формования вискозного волокна.

Органические кислоты также разлагают ксантогенат целлюлозы, хотя и значительно медленнее, чем минеральные кислоты.

Ксантогенат целлюлозы постепенно омыляется и водой:

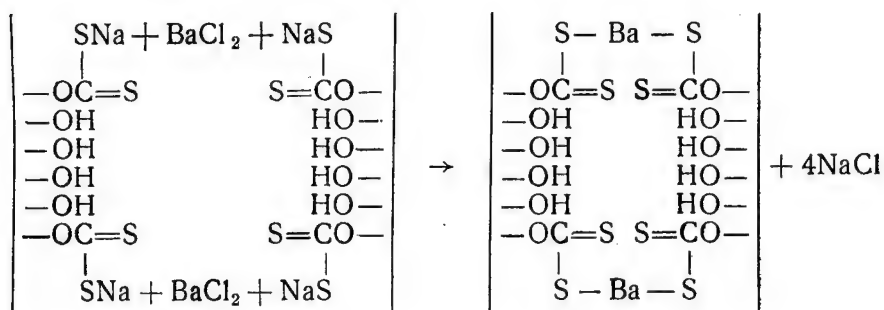


Омыление ксантогената целлюлозы происходит и при действии концентрированных растворов щелочи:



Устойчивость ксантогената целлюлозы к различным воздействиям, при прочих равных условиях, зависит и от характера катиона, входящего в состав соли ксантогеновой кислоты. Из всех растворимых солей целлюлозоксантогеновой кислоты наименее устойчива аммонийная соль. Вопрос о сравнительной устойчивости других растворимых солей целлюлозоксантогеновой кислоты не подвергался систематическому исследованию.

7. Целлюлозоксантогеновая кислота образует соли не только с одновалентными металлами (например, ксантогенаты натрия и калия), но и с поливалентными металлами. Эти соли, образующиеся при взаимодействии ксантогената натрия или калия с солями поливалентных металлов, нерастворимы. Нерастворимость этих солей объясняется тем, что поливалентные металлы, реагируя одновременно с двумя или несколькими макромолекулами, образуют между ними химические связи по схеме:



8. При действии сероуглерода на щелочную целлюлозу в присутствии значительных количеств адсорбированной щелочи, которая содержится в технических препаратах щелочной целлюлозы, наряду с основной реакцией ксантогенирования целлюлозы всегда протекает побочная реакция взаимодействия сероуглерода с едким натром, в результате которой образуются тиокарбонаты. Состав этих продуктов может меняться в зависимости от соотношения CS_2 и NaOH , температуры и продолжительности реакции. Чем больше количество адсорбированной щелочи, чем выше температура и чем больше время ксантогенирования, тем больше образуется полисернистых соединений.

Суммарная реакция взаимодействия CS_2 и NaOH обычно изображается следующей схемой:

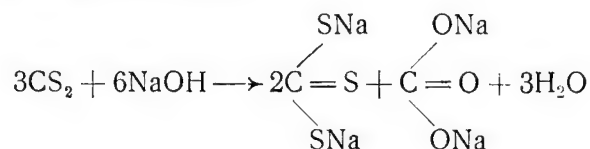
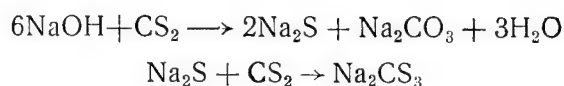


Схема этой реакции была уточнена П. М. Черкасской, А. Б. Пакшвером и В. А. Каргиным [11]. На основании результатов потенциометрического титрования они пришли к выводу, что в начальной стадии взаимодействия NaOH и CS_2 образуется Na_2S , из которого затем, в результате дополнительной реакции с CS_2 , получается Na_2CS_3 .



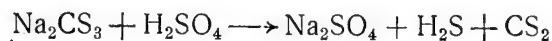
Следовательно, основными продуктами, образующимися при побочной реакции, являются тритиокарбонат и сода. Кроме тритиокарбоната, могут образоваться и другие полисернистые соединения, из которых, по данным С. Н. Данилова [12], подробно изучавшего эту реакцию, наиболее вероятно образование моно- и дитиокарбонатов, а также пертитиокарбоната (Na_2CS_4).

Образование побочных продуктов при реакции ксантогенирования нежелательно по следующим причинам:

а) на образование тиокарбонатов расходуется значительное количество сероуглерода, составляющее, в зависимости от условий реакции, от 20 до 30 % от общего расхода сероуглерода на процесс ксантогенирования;

б) на образование тиокарбонатов расходуется часть едкого натра, удержанного щелочной целлюлозой, вследствие чего снижается, при прочих равных условиях, устойчивость получаемого вязкого раствора;

в) значительное количество вредных газов, выделяющихся в процессе формования волокна при действии минеральных кислот на вязкий раствор, образуется при разложении не ксантогената целлюлозы, а тиокарбонатов:

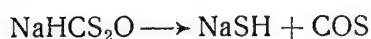


В частности, весь сероводород, выделяющийся при формовании волокна, образуется только в результате разложения тиокарбонатов и других сернистых соединений.

Учитывая эти факты, необходимо при установлении параметров процесса ксантогенирования выбирать такие условия, при которых, по возможности, уменьшается интенсивность побочных реакций взаимодействия CS_2 с NaOH .

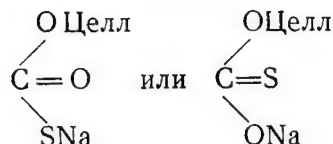
В последнее время высказано предположение [2], получившее в известной степени и экспериментальное подтверждение, об образовании в качестве одного из побочных продуктов при реакции ксантогенирования сероокиси углерода.

Это соединение образуется в результате распада NaHCS_2O — промежуточного соединения, получающегося при взаимодействии CS_2 с NaOH :

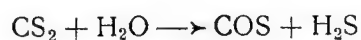


Наличие COS в растворе ксантогената было экспериментально доказано Филиппом [13], применившим метод полярографического исследования.

Так же как и сероуглерод, сероокись углерода может реагировать не только с NaOH , образуя разнообразные сернистые соединения, но и с целлюлозой, с образованием эфиров целлюлозы и монотиоугольной кислоты следующего состава:



Образование COS и соответственно незначительного количества эфира целлюлозы и монотиоугольной кислоты, наряду с ксантогенатом целлюлозы, может иметь место и в результате частичного гидролиза CS_2 по схеме:



Присутствие многоатомных спиртов, в частности глицерина, добавляемого при мерсеризации, увеличивает в 2—3 раза количество COS , образующейся в процессе ксантогенирования [14]. Предварительные исследования реакции взаимодействия COS с щелочной целлюлозой были проведены Гессом и Гротьяном [15] путем определения изменения упругости пара COS , находящегося в аппарате. Целлюлоза взаимодействует с COS значительно быстрее, чем с CS_2 .

Кинетические измерения, проведенные Гессом и Гротьяном, показали, что при 0° скорость взаимодействия щелочной целлюлозы с COS в 200 раз больше, чем с CS_2 .

Кислый эфир целлюлозы и монотиоугольной кислоты, как и ксантогенат целлюлозы, растворим в разбавленной щелочи, однако получаемые растворы значительно менее устойчивы, чем вязкие растворы. При выдерживании раствора этого эфира целлюлозы в разбавленной щелочи при 20° в течение 24 час. происходит коагуляция раствора.

9. При реакции ксантогенирования происходит дополнительная деструкция целлюлозы. Снижение молекулярного веса целлюлозы является результатом того же процесса окислительной деструкции

целлюлозы кислородом воздуха, который имеет место и при предсозревании. Это доказывается тем, что в присутствии кислорода деструкция целлюлозы при ксантогенировании происходит значительно интенсивнее.

Необходимо, однако, отметить, что в отличие от процесса предсозревания, когда роль передатчика кислорода воздуха играют соединения тяжелых металлов, в частности железа, при ксантогенировании основным переносчиком кислорода является Na_2S , образующийся в качестве побочного продукта при ксантогенировании [16].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЭТЕРИФИКАЦИИ КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для установления параметров процесса ксантогенирования, в частности, времени ксантогенирования и количества сероуглерода, необходимо определить степень этерификации (γ) получаемого эфира целлюлозы.

Для этой цели применяют различные методы, основанные на определении содержания тех или иных атомов или атомных групп в молекуле ксантогената. Чем выше степень этерификации ксантогената, тем больше содержание серы и натрия в молекуле ксантогената (табл. 46).

Т а б л и ц а 46

Содержание серы и натрия в ксантогенатах
целлюлозы различной степени этерификации

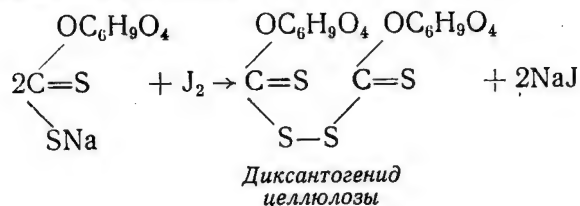
Степень этерификации (γ)	Содержание Na в %	Содержание S в %
100	8,85	24,6
50	5,45	15,3
33	3,94	10,9
25	3,10	8,6

Определяя содержание серы или натрия, или при более точных анализах одновременно определяя содержание серы, натрия и целлюлозы, можно приблизительно вычислить степень этерификации ксантогената. Проведение этих определений затрудняется тем, что полисернистые соединения, образующиеся в качестве побочных продуктов при ксантогенировании, адсорбируются ксантогенатом целлюлозы. Так как эти соединения также содержат серу и натрий, то для определения степени этерификации ксантогената целлюлозы необходимо предварительно получить чистый ксантогенат, т. е. удалить все адсорбированные примеси. Для этого ксантогенат целлюлозы обрабатывают реагентами, которые растворяют сернистые соединения и едкий натр, но не омыляют ксантогенат целлюлозы. Обычно применяют обработку волокна абсолютным этиловым или

метиловым спиртом, однако при обработке этими реагентами возможен частичный алкоголиз ксантогената целлюлозы.

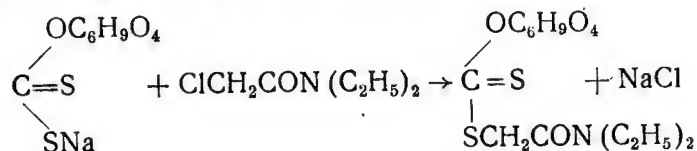
Для очистки ксантогената целлюлозы от низкомолекулярных примесей предложено [17] пропускать вязкий раствор через анионообменники (анионообменные смолы, полученные на основе четвертичных аммониевых оснований), куда могут проникать только низкомолекулярные примеси, в частности тиокарбонаты. Поэтому в растворе, вытекающем из ионообменника, содержится только чистый ксантогенат, степень этерификации которого определяется одним из описанных методов.

При ускоренных определениях полный анализ ксантогената целлюлозы не проводят, а ограничиваются определением содержания натрия, обрабатывая препарат чистого ксантогената иодом:



Чем больше расход иода на взаимодействие с ксантогенатом, тем выше содержание натрия в ксантогенате и тем выше γ ксантогената.

Более надежные результаты получаются при взаимодействии ксантогената целлюлозы с диэтилхлорацетамидом:



В результате этой обработки ксантогенат целлюлозы переводится в нерастворимое, устойчивое и трудно гидролизуемое соединение, содержащее азот, легко определяемый аналитически. Каждый атом азота, введенный в молекулу ксантогената, соответствует одной тиокарбоновой группе. Этот метод анализа сложен для производственного контроля, однако может с успехом применяться при исследовательских работах.

3. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА КСАНТОГЕНИРОВАНИЯ

Основными параметрами, определяющими степень этерификации, свойства получаемого ксантогената целлюлозы и условия проведения процесса, являются: 1) время ксантогенирования, 2) температура ксантогенирования, 3) количество сероуглерода, 4) степень отжима щелочной целлюлозы.

Время ксантогенирования

Время ксантогенирования определяется необходимостью получения ксантогената целлюлозы, полностью растворимого в воде или в разбавленном растворе щелочи.

При увеличении времени ксантогенирования (до известного предела) увеличивается количество связанного сероуглерода, причем происходит как повышение γ ксантогената, так и увеличение количества образующихся тиокарбонатов. Одновременно понижается средний молекулярный вес ксантогената и вязкость получаемых вязкозных растворов. При увеличении времени ксантогенирования

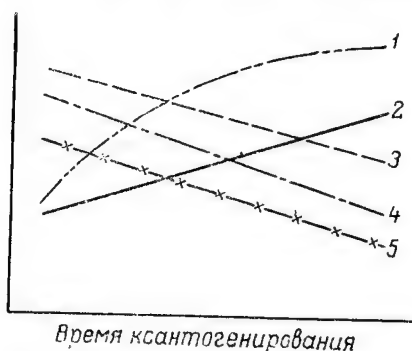


Рис. 75. Влияние времени ксантогенирования на состав и свойства ксантогената:

1 — степень этерификации (γ); 2 — количество тиокарбонатов; 3 — молекулярный вес регенированной целлюлозы; 4 — вязкость вязкозного раствора; 5 — количество свободного едкого натра

рез максимум. Поэтому сравнивать влияние различных параметров процесса ксантогенирования, в частности температуры, на величину γ ксантогената, можно только исследуя процесс этерификации во времени и сопоставляя максимумы на кривых, характеризующих зависимость γ ксантогената от времени обработки. Влияние времени ксантогенирования на состав и свойства получаемого ксантогената целлюлозы схематически показано на рис. 75.

Непосредственное определение времени, необходимого для ксантогенирования, представляет затруднения. Отбор проб через определенные промежутки времени и исследование полноты растворения ксантогената аналогично тому, как это делают, например, при установлении времени, необходимого для ацетилирования целлюлозы, практически не представляется возможным. Для того чтобы периодически отбирать пробы, необходимо открывать крышку аппарата, в котором производится ксантогенирование. При этом неизбежно будет происходить частичное улетучивание паров сероуглерода, что связано с потерями сероуглерода, нарушением процесса ксантогенирования и ухудшением условий труда.

Обычно окончание процесса ксантогенирования устанавливается косвенным путем: а) по окраске получаемого ксантогената или б) по изменению давления в аппарате при ксантогенировании.

В процессе ксантогенирования белоснежная или слабо-желтая масса щелочной целлюлозы постепенно окрашивается в желтый, а затем в оранжевый цвет. Окраска реакционной массы обуславливается не цветом самого ксантогената целлюлозы, имеющего слабо-желтую окраску, а наличием тиокарбонатов, адсорбированных волокном. Чем больше количество образующихся тиокарбонатов, особенно пертиокарбоната, тем интенсивнее окраска.

Обычно принимают, что скорость взаимодействия сероуглерода со щелочной целлюлозой и с щелочью примерно одинакова и, следовательно, изменение окраски волокна, характеризующее скорость образования тиокарбонатов, может до известной степени характеризовать и скорость реакции ксантогенирования. Этот критерий определения конца ксантогенирования не является, однако, универсальным. Реакции ксантогенирования целлюлозы и образования тиокарбонатов имеют различные температурные коэффициенты. Поэтому при изменении температуры ксантогенирования соотношение между скоростями реакций может значительно изменяться. При понижении температуры скорость образования тиокарбонатов уменьшается в большей степени, чем скорость реакции ксантогенирования целлюлозы. При температуре ниже 15° тиокарбонаты и, в частности, пертиокарбонат образуются очень медленно. Получаемый в этих условиях ксантогенат, полностью растворимый в растворе щелочи, имеет слабо-желтую окраску. Наоборот, при повышении температуры, например до 35° , скорость образования тиокарбонатов увеличивается более значительно, чем скорость ксантогенирования, и получаемый ксантогенат имеет более темную окраску.

Более надежной характеристикой скорости процесса ксантогенирования является определение изменения давления в аппарате в процессе ксантогенирования (рис. 76). Перед впуском сероуглерода в аппарате создается вакуум (350—400 мм). После подачи сероуглерода в аппарате постепенно создается повышенное давление вследствие испарения сероуглерода. По мере того как сероуглерод вступает в реакцию, количество его паров в аппарате уменьшается и

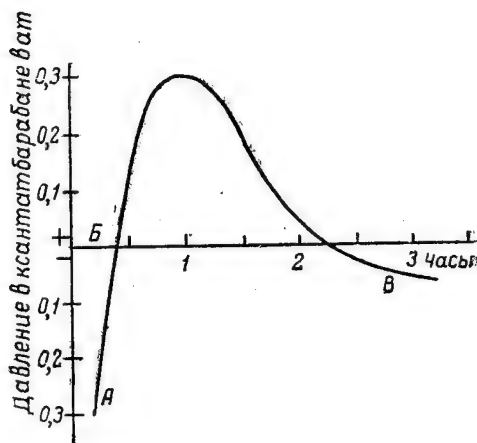


Рис. 76. Изменение давления в аппарате в процессе ксантогенирования:

А — начало впуска сероуглерода; Б — конец впуска сероуглерода; В — конец ксантогенирования

давление снижается. К концу процесса в аппарате вновь создается небольшой вакуум, что и может служить критерием окончания процесса этерификации.

На некоторых заводах окончание процесса ксантогенирования определяют по изменению температуры в аппарате. При проведении процесса в ксантатбарабане температура в процессе этерификации повышается на 8—9°.

Большое влияние на свойства получаемого ксантогената оказывают условия подачи сероуглерода в аппарат. Как показал Ф. И. Лаврушин, при подаче CS_2 форсунками (распыление) равномерность ксантогената повышается и соответственно улучшается его растворимость.

Время ксантогенирования изменяется в пределах 1—2,5 часа.

Многочисленные попытки ускорения процесса ксантогенирования применением катализаторов до настоящего времени не дали положительных результатов. Опубликованные данные о каталитическом действии аммиака при ксантогенировании не подтвердились.

В последнее время появились интересные данные [18] о возможности ускорения процесса ксантогенирования целлюлозы как в гетерогенной, так и в гомогенной среде в присутствии четвертичных аммониевых оснований, в частности гидроокиси триэтилбензил-аммония.

Температура ксантогенирования

Данные о влиянии температуры ксантогенирования на скорость реакции, состав и свойства получаемого продукта схематически показаны на рис. 77.

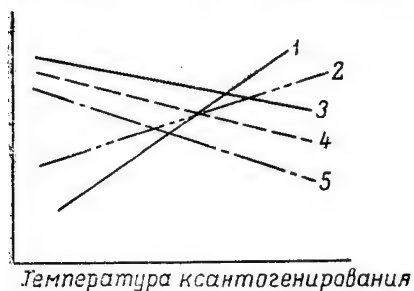


Рис. 77. Влияние температуры ксантогенирования на скорость реакции, состав и свойства получаемого продукта:

1 — расход сероуглерода; 2 — количество тиокарбонатов; 3 — время ксантогенирования; 4 — вязкость растворов регенерированной целлюлозы; 5 — вязкость вискозного раствора

Чем выше температура ксантогенирования, тем быстрее протекает процесс. По данным П. М. Черкаской, А. Б. Пакшвера и В. А. Каргина [11], при повышении температуры на 10° скорость ксантогенирования повышается в 2,5 раза. С повышением температуры интенсивность окислительной деструкции целлюлозы увеличивается. При повышении температуры и сохранении остальных параметров процесса (в частности, времени ксантогенирования) без изменения величина γ ксантогената понижается. Поэтому при повышении температуры ксантогенирования для получения

ксантогената целлюлозы той же γ необходимо снизить продолжительность процесса, чтобы уменьшить интенсивность омыления ксантогената.

Повышение температуры ксантогенирования, особенно в вакуум-ксантатсмесителях, представляет практический интерес. Чем выше температура ксантогенирования, тем меньше требуется охлаждение щелочной целлюлозы после предсозревания и тем быстрее протекает этерификация.

Вопрос о равномерности ксантогената, получаемого при повышенных температурах ксантогенирования, и о количестве тиокарбонатов, образующихся при этом режиме работы, требует дополнительного изучения.

При установлении температуры ксантогенирования необходимо учитывать, что реакции взаимодействия сероуглерода как со щелочной целлюлозой, так и с едким натром являются экзотермическими. Теплоты этих реакций до настоящего времени не определялись.

Как правило, при установлении температурного режима ксантогенирования предусматривают постепенное повышение температуры в процессе этерификации на 5—7°. Такой режим, при котором в процессе этерификации происходит постепенное повышение температуры, носит название прямого температурного режима.

Ксантогенирование можно проводить по двум режимам:

- а) без предварительного охлаждения щелочной целлюлозы; начальная температура 25—26°, конечная 32—34°;
- б) с предварительным охлаждением щелочной целлюлозы в аппарате, в котором производится ксантогенирование; начальная температура 21—22°, конечная 27—28°.

На охлаждение щелочной целлюлозы требуется 30—60 мин., вследствие чего снижается производительность аппарата для ксантогенирования (если охлаждение проводят в этом аппарате); этот режим менее целесообразен.

В ряде случаев целесообразно проводить ксантогенирование по так называемому обратному температурному режиму. При этом режиме процесс этерификации начинается при 30—33° и заканчивается при 25—27°.

Количество сероуглерода, применяемого при ксантогенировании

Количество применяемого сероуглерода определяется в основном степенью этерификации ксантогената, а также расходом сероуглерода на побочные реакции образования сернистых соединений. Сероуглерод, не вступивший во взаимодействие ни со щелочной целлюлозой, ни с едким натром, по окончании процесса удаляется из аппарата под вакуумом или просасыванием через аппарат воздуха. Удаляемые пары сероуглерода могут быть уловлены спиртовым раствором едкого кали, причем образуется этилксантогенат калия, используемый в качестве флотореагента в цветной металлургии. Можно поглощать сероуглерод вазелиновым маслом или активированным углем, из которого сероуглерод может быть сравнительно легко отогнан с водяным паром или при нагревании.

При этерификации щелочной целлюлозы в ксантатбарабанах (время 1—1,5 часа, температура 24—30°) и применении 32—34 % сероуглерода (от веса целлюлозы) баланс сероуглерода при ксантогенировании может быть схематически представлен следующим образом:

Общий расход сероуглерода	100 % (34 % от веса целлюлозы)
Расход сероуглерода на образование ксантогената	65—70 % (23—24 % от веса целлюлозы)
Расход сероуглерода на образование тиокарбонатов	25—30 % (8—9 % от веса целлюлозы)
Свободный сероуглерод (не вступивший в реакцию)	3—5 % (1—1,5 % от веса целлюлозы)

При проведении ксантогенирования в других аппаратах, в частности в вакуум-ксантатсмесителях и, особенно, в аппаратах ВА, эти соотношения могут несколько изменяться.

Обычно при ксантогенировании с целью получения ксантогената целлюлозы с $\gamma = 50 \div 60$ применяют 32—36 % сероуглерода от веса целлюлозы, входящей в состав щелочной целлюлозы (или 10—12 % от веса щелочной целлюлозы).

При получении кордной нити или при применении целлюлозы с пониженной реакционной способностью в производстве шелка или штапельного волокна, а также при получении ксантогената целлюлозы в аппарате ВА количество сероуглерода иногда повышают до 40 % от веса целлюлозы. Дальнейшее повышение количества сероуглерода нецелесообразно и в производственных условиях не применяется.

Наоборот, уменьшение количества сероуглерода при ксантогенировании представляет большой интерес, и не столько с точки зрения уменьшения удельного расхода сероуглерода, сколько в целях решения одной из важнейших задач вискозного производства — уменьшения количества вредных газов, выделяющихся при формировании волокна, и уменьшения тем самым вредности производства.

Уменьшение количества сероуглерода при ксантогенировании может быть достигнуто: а) понижением степени этерификации получаемого ксантогената целлюлозы или б) уменьшением расхода сероуглерода на побочные реакции.

Как уже указывалось, основная цель процесса ксантогенирования заключается в получении производного целлюлозы, полностью растворимого в воде или в разбавленной щелочи. При получении ксантогената целлюлозы с $\gamma = 50 \div 60$ эта задача решается полностью, причем получают хорошо фильтрующиеся прядильные растворы, обладающие сравнительно высокой устойчивостью, что

обеспечивает возможность формирования волокна по применяемому в настоящее время однованному способу.

Однако приготовление вязких концентрированных прядильных растворов может быть осуществлено и при применении ксантогената целлюлозы более низкой степени этерификации, например $\gamma = 20 \div 25$.

Приготовление прядильных вязкозных растворов из таких низкоэтерифицированных ксантогенатов может быть осуществлено двумя путями:

- 1) переработкой менее устойчивых вязкозных растворов (формование волокна из зрелых вязкозных растворов);
- 2) повышением пептизирующей способности разбавленных растворов щелочи понижением температуры растворения или введением в раствор добавок, например цинката натрия.

Возможность осуществления этих мероприятий рассматривается в следующей главе. Здесь ограничимся только указанием, что при применении этих методов можно уменьшить расход сероуглерода до 25% от веса целлюлозы [19] (при первом варианте) и даже до 12—15% (при втором варианте), т. е. в 2—2,5 раза.

Дальнейшая систематическая работа в направлении уменьшения расхода сероуглерода при ксантогенировании щелочной целлюлозы имеет большое значение как для снижения удельного расхода сероуглерода, так и для улучшения условий труда.

Уменьшение расхода сероуглерода на побочные реакции представляет большой практический интерес. Если бы удалось уменьшить расход сероуглерода на побочные реакции хотя бы в два раза, то удельный расход сероуглерода понизился бы на 10—15%. Некоторое уменьшение расхода сероуглерода на побочные реакции может быть достигнуто при увеличении отжима щелочной целлюлозы.

Неоднократные попытки отыскания реагентов, которые замедляли бы реакцию образования тиокарбонатов, не влияя на скорость реакции ксантогенирования, до настоящего времени не дали положительных результатов. Дальнейшие исследования в этом направлении представляют значительный интерес.

Степень отжима щелочной целлюлозы

С понижением степени отжима (до 2,7—2,8) уменьшается количество щелочи, адсорбированной волокном, и соответственно уменьшается, при прочих равных условиях, количество тиокарбонатов, образующихся при ксантогенировании. На некоторых заводах с целью уменьшения расхода щелочи степень отжима снижают до 2,6.

Аппаратурное оформление процесса

В отличие от процессов мерсеризации, измельчения и предсозревания, которые, как указано выше, могут проводиться в аппаратах периодического или непрерывного действия, ксантогенирование

щелочной целлюлозы до настоящего времени проводится только в аппаратах периодического действия. Попытки создания непрерывного процесса ксантогенирования пока не имели успеха вследствие трудности осуществления непрерывного поступления щелочной целлюлозы в аппарат и непрерывной выгрузки ксантогената, при которых не происходило бы частичного улетучивания паров сероуглерода из аппарата. Пока эта задача не решена, реализация метода непрерывного ксантогенирования не представляется возможной.

Аппараты, применяемые для ксантогенирования, могут быть разделены на две группы:

а) аппараты, в которых проводится только ксантогенирование; последующий процесс растворения ксантогената осуществляется в другом аппарате;

б) аппараты, в которых последовательно проводится как ксантогенирование, так и растворение ксантогената.

Аппараты, в которых проводится только ксантогенирование, носят название ксантатбарабанов. Ксантатбарабан представляет собой шестигранный или круглый вращающийся барабан. Скорость вращения — 1,5—2 об/мин. Внутри ксантатбарабана имеется полая ось, по которой из мерника подается сероуглерод, по ней же отсасывается воздух. Барабан имеет рубашку, внутри которой при необходимости регулирования температуры циркулирует охлажденная вода. Объем ксантатбарабана обычно рассчитывается на загрузку одной партии измельченной щелочной целлюлозы, размер которой определяется количеством целлюлозы, загружаемой в мерсеризационный пресс. Ксантатбарабан, рассчитанный на загрузку одной партии целлюлозы в 250 кг, имеет объем 3,8 м³ (при коэффициенте заполнения 0,75—0,80) *. Имеются также ксантатбарабаны на 500—600 кг целлюлозы объемом до 7,5—8 м³. Эти аппараты для лучшего перемешивания материала целесообразно конструировать по типу «пьяной бочки» (рис. 78).

Ксантатбарабаны имеют ряд существенных недостатков, основными из которых являются следующие:

1. Необходимость выгрузки ксантогената из аппарата по окончании процесса и очистки аппарата от комков ксантогената, приставших к стенкам, перед каждой новой загрузкой щелочной целлюлозы в аппарат. При этой операции всегда (даже после отсоса) выделяется некоторое количество сероуглерода, не вошедшего в реакцию и удержанного волокном, что ухудшает условия труда рабочих, обслуживающих этот аппарат.

2. Возможность образования комков при медленном вращении аппарата, вследствие чего понижается равномерность процесса этерификации. В некоторых случаях диффузия сероуглерода внутрь комков вообще не происходит, и такие комки в дальнейшем не будут растворяться в щелочи. Образование комков ксантогената

* В процессе ксантогенирования насыпной вес массы значительно повышается. Как правило, насыпной вес ксантогената в 2—3 раза больше, чем измельченной щелочной целлюлозы.

может происходить в результате различных причин, в частности при недостаточном отжиге щелочной целлюлозы в прессах или при повышенном содержании в ней гемицеллюлоз. Комки могут образовываться и при неправильном (слишком сильном) охлаждении аппарата, в результате чего на стенках аппарата происходит конденсация воды.

Указанные недостатки в основном устраняются при проведении процесса ксантогенирования и растворения в аппарате, в котором происходит интенсивное перемешивание массы. Для этой цели

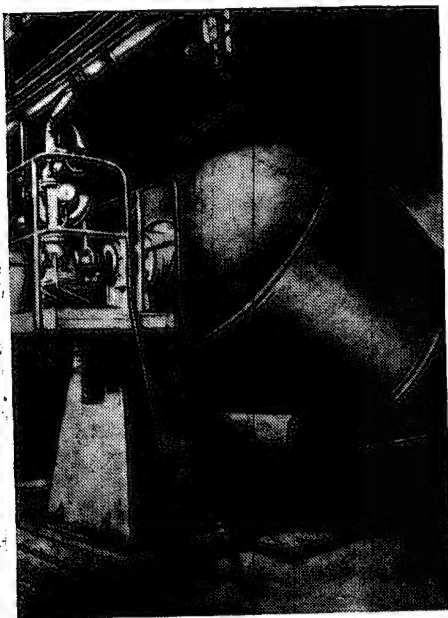


Рис. 78. Ксантатбарабан, сконструированный по типу «пьяной бочки»

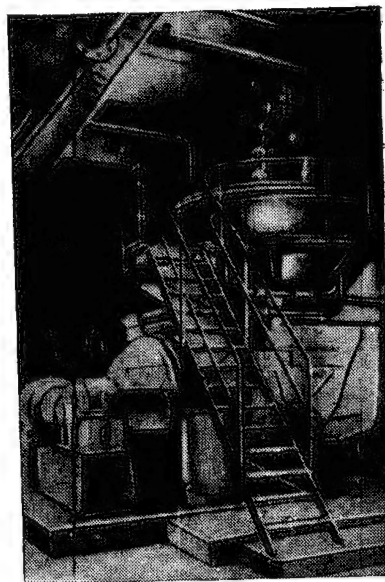


Рис. 79. Вакуум-ксантатсмеситель

используются три типа аппаратов: а) вакуум-ксантатсмеситель, б) ксантогенатор и в) аппарат ВА, в котором последовательно проводятся все процессы получения вязкого раствора.

Вакуум-ксантатсмеситель (рис. 79) имеет такой же корпус, как и измельчитель. В корпусе аппарата, днище которого имеет форму двух полуцилиндров, вращаются в разные стороны коленчатые валы. В отличие от измельчителя, в днище аппарата нет зубьев, а коленчатые валы гладкие. В этом аппарате не происходит дополнительное измельчение материала. В нем осуществляется только перемешивание ксантогената, а в дальнейшем — образовавшегося вязкого раствора. В верхней части герметически закрытого аппарата расположена вертикальная пропеллерная мешалка, приво-

димая во вращение от индивидуального электромотора. Мешалка может перемещаться по вертикали.

Для регулирования температуры при ксантогенировании и растворении в аппарате имеется рубашка, в которой циркулирует охлажденная вода.

Благодаря энергичному перемешиванию равномерность процесса значительно повышается, время ксантогенирования уменьшается до 60—90 мин. и устраняется образование комков. По окончании ксантогенирования добавляется нужное количество воды и щелочи, включается пропеллерная мешалка, и в этом же аппарате в течение 2 час. происходит растворение ксантогената. Общий цикл работы аппарата составляет 4,5—5 час. В вакуум-ксантатсмеситель загружается 1500—3750 кг щелочной целлюлозы, что значительно повышает однородность получаемого вязкого раствора, но вместе с тем увеличивает требуемый объем аппарата. Аппарат, рассчитанный на загрузку 3000 кг щелочной целлюлозы, имеет объем 15 тыс. л.

При проведении процесса в вакуум-ксантатсмесителе значительно улучшаются условия труда, ускоряется и повышается равномерность ксантогенирования и уменьшается количество отходов. Однако применение этих аппаратов имеет и недостатки, основными из которых являются следующие:

1. Недостаточно эффективное использование сложного и массивного аппарата. Весь объем аппарата используется только в течение половины времени его работы (процесс растворения). В течение остального времени используется не более 30 % объема аппарата; сложные детали, в частности пропеллерная мешалка, используются только в процессе растворения.

2. Большой расход электроэнергии. Так, например, на вакуум-ксантатсмесителе, рассчитанном на загрузку 1250 кг целлюлозы (3750 кг щелочной целлюлозы), установлен мотор в 90 кВт, в то время как при раздельном проведении процессов ксантогенирования и растворения суммарное потребление мощности для получения такого же количества прядильного раствора составляет 30—40 кВт.

3. Более высокая стоимость аппарата по сравнению со стоимостью ксантатбарабана и растворителя.

При загрузке щелочной целлюлозы в этот аппарат необходимо тщательно следить за тем, чтобы в аппарат не попали металлические предметы, которые могут вызвать его поломку и в случае возникновения искры — взрыв паров сероуглерода в аппарате. Для этого на пути прохождения щелочной целлюлозы необходимо установить магнитный сепаратор для извлечения из щелочной целлюлозы случайно попавших в нее металлических предметов.

При проведении ксантогенирования в ксантогенаторе указанные недостатки в значительной степени устраняются.

Ксантогенатор (рис. 80) представляет собой герметически закрытый аппарат с горизонтальной мешалкой в виде восьмерки. Колесчатые валы и вертикальная пропеллерная мешалка, имеющиеся

в вакуум-ксантатсмесителе и значительно усложняющие и удорожающие аппараты, в ксантогенаторе отсутствуют.

Аппарат рассчитан на загрузку 750—800 кг целлюлозы. Ксантогенирование в этом аппарате проводится при перемешивании, поэтому время ксантогенирования (90 мин.) не превышает времени ксантогенирования в вакуум-ксантатсмесителе. По окончании процесса в аппарат быстро впускается около 80% от требуемого количества раствора щелочи и воды, необходимых для растворения ксантогената, и через 7—10 мин. перемешивания ксантогената



Рис. 80. Ксантогенатор

с жидкостью образующаяся паста спускается в центрифугу-растворитель, установленную рядом с ксантогенатором и являющуюся неотъемлемой частью аппарата. Паста отбрасывается центробежной силой к стенке центрифуги, растирается между стенкой и ребристой корзиной и поступает в горизонтальный бак с мешалкой, где и проводится в течение 1—2 час. окончательное растворение ксантогената. На некоторых заводах ксантогенат, выгружаемый из аппарата, поступает непосредственно в растворитель.

Для удаления остатков ксантогената в ксантогенатор заливается разбавленная щелочь (оставшиеся 20% от общего количества щелочи и воды, необходимых для растворения ксантогената), а затем эта жидкость через центрифугу также поступает в растворитель. Продолжительность операции от конца ксантогенирования до спуска пасты 20—30 мин., и следовательно, общий цикл работы ксантогенатора составляет 2—2,5 часа.

Преимуществами ксантогенатора по сравнению с вакуум-ксантатсмесителем являются:

1) более высокая производительность дорогостоящего аппарата благодаря тому, что процесс растворения производится в другом аппарате;

2) меньший расход электроэнергии (примерно на 50 %);

3) значительно меньший объем аппарата;

4) лучшее качество вязкого раствора.

Иногда при проведении процесса ксантогенирования в вакуум-ксантатсмесителе или ксантогенаторе сразу же после окончания добавления сероуглерода в аппарат постепенно вводят воду или разбавленный раствор NaOH (в течение 30—40 мин.) в таком количестве, чтобы концентрация NaOH в щелочной целлюлозе понизилась до 10—12% (так называемое мокрое ксантогенирование). В этих условиях ксантогенирование проводят в течение 50—60 мин. (общая продолжительность процесса от начала подачи сероуглерода 120—130 мин.), а затем добавляют воду и щелочь в количестве, необходимом для получения прядильного раствора. Такой раствор обладает улучшенной фильтруемостью.

В табл. 47 приведены основные данные о работе различных аппаратов, применяемых для ксантогенирования.

Таблица 47

Характеристика аппаратов для ксантогенирования

Показатель	Ксантат-барaban	Вакуум-ксантат-смеситель	Ксантогена-тор	Аппарат ВА
Загрузка в аппарат в расчете на целлюлозу в кг	250—600	600—1250	750—800	1000—1500
Продолжительность процесса в мин.	100—120	60—90	90	60
Мощность мотора в квт	5,2	90	30	85
Загрузка в расчете на целлюлозу (в кг), на которую рассчитана мощность мотора	500	1000	750	1200
Условия труда	Вредность работы при выгрузке аппарата	Вредность работы устраняется. Необходим тщательный контроль для устранения попадания металлических предметов во избежание взрыва паров сероуглерода		

4. ХРАНЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА И ПОДАЧА ЕГО В ПРОИЗВОДСТВО. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При работе с сероуглеродом, взрывоопасным и ядовитым веществом, необходимо принимать меры предосторожности для обеспечения требований техники безопасности, основные из которых: а) безопасность подачи сероуглерода в аппарат, б) устранение возможности выделения паров сероуглерода в помещение и в окружающую местность, в) устранение опасности воспламенения сероуглерода.

Сероуглерод, поступающий на завод вискозного волокна, должен храниться в особых условиях как взрывоопасное вещество. В том случае, когда на заводе искусственного волокна нет производства сероуглерода, кроме цехового (промежуточного) склада с суточным или двухсуточным запасом сероуглерода, имеется еще главный склад, рассчитанный на месячный или двухнедельный запас сероуглерода. На главном складе, расположенном на расстоянии 100 м от других зданий, сероуглерод хранится в больших баках, установленных в цементных бассейнах, залитых водой. Особое внимание должно быть обращено на то, чтобы при хранении сероуглерода была исключена возможность соприкосновения его с воздухом, с которым пары сероуглерода образуют взрывчатую смесь. Поэтому баки заполняются сероуглеродом не более чем на $\frac{3}{4}$ их объема, а остальной объем заполняется водой или инертным газом, содержащим меньше 1% кислорода. Подача сероуглерода из главного склада в промежуточный и из промежуточного склада в аппарат для ксантогенирования производится давлением воды или инертного газа.

Подача инертным газом удобнее, чем подача водой, так как при этом устраняется возможность попадания воды в мерник для сероуглерода и затем в аппарат для ксантогенирования, что сопряжено с опасностью порчи ксантогената, а также с возможностью замерзания зимой воды в трубопроводах. Кроме того, этот метод транспортировки сероуглерода более безопасен. Однако на большинстве заводов вискозного волокна подача сероуглерода производится водой, а не инертным газом, так как в этом случае отпадает необходимость в специальных установках для получения инертного газа и его очистки от кислорода. На ряде заводов подача CS_2 в аппарат для ксантогенирования полностью автоматизирована.

Опыт показал, что при рациональной схеме коммуникации и внимательной работе подача водой является практически вполне приемлемым методом передачи сероуглерода. Во избежание замерзания воды трубопровод помещают в подземных тоннелях, которые зимой отапливаются.

Вода, применяемая для перекачивания сероуглерода, не спускается в канализацию, так как в ней растворено некоторое количество сероуглерода, который отсасывается из воды, после чего она снова подается в цистерну.

Вся аппаратура, в которой находится сероуглерод (баки, трубопровод, краны, мерники и аппараты для ксантогенирования), должна быть тщательно заземлена для снятия возникающих при движении сероуглерода электростатических зарядов (предотвращение образования искры).

Для устранения возможности попадания паров сероуглерода в цех аппарат для ксантогенирования должен быть вполне герметичным. Чтобы концентрация паров сероуглерода в цехе не превышала допустимой нормы (0,01 мг/л), особенно при применении ксантатбарабанов (в момент выгрузки ксантогената из аппарата), в цехе должна быть обеспечена тщательная вентиляция. При

применении ксантатбарабанов необходим 15—20-кратный обмен воздуха в час, а при применении вакуум-ксантатсмесителей, ксантогенаторов и аппаратов ВА кратность обмена может быть уменьшена до 10.

Как уже указывалось, для улучшения условий работы при разгрузке ксантатбарабана часть сероуглерода, не вошедшая в реакцию, отсасывается из аппарата. Отсос паров сероуглерода производится в течение 2—5 мин. Весь отсасываемый сероуглерод можно улавливать. Это не только дает экономический эффект, но очень существенно в гигиеническом отношении. Так, например, на заводе, производящем 30 тыс. кг волокна в сутки, можно, улавливая сероуглерод, отсасываемый из аппарата, регенерировать около 500 кг сероуглерода в сутки. При отсутствии регенерации это количество сероуглерода выпускается в атмосферу, загрязняя воздух в окружающей местности.

Во избежание возможности образования искры и воспламенения в цехе необходимо проведение ряда мероприятий, требуемых техникой безопасности при работе во взрывоопасных цехах. Все электромоторы должны быть вынесены из цеха и установлены за стеной или же необходимо пользоваться моторами закрытого типа. Электрические лампы должны быть установлены вне помещения (за окнами) или должна быть применена взрывобезопасная арматура (герметические двойные стеклянные колпаки). Так как сероуглерод воспламеняется при соприкосновении с горячими предметами, то в ксантатном цехе нельзя устанавливать паропроводы или даже трубы водяного отопления при температуре воды выше 80°.

В цехе не допускаются работы, при которых происходят удары металла о металл, а следовательно, возможно появление искр. Нельзя чистить ксантатбарабаны железными или стальными скребками. Эту операцию выполняют с помощью деревянных или медных лопаток. Нельзя допускать трение ремня о вилку приводного механизма. Запрещаются удары ключом при трубопроводных работах, при закрывании и открывании крышки. Если щелочная целлюлоза подается в ксантогенатор на тележках, то ободья колес тележки должны делаться из меди или же рельсы в цехе должны иметь медные или деревянные накладки. При выполнении этих условий устраняется возможность образования искр при движении тележки по рельсовому пути. Ключи и инструмент должны быть выполнены из цветного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 386—411.
2. K. Hess, Holzforschung, 9, № 5, 65 (1955); H. Grotjan, Z. f. Elektrochemie, 37, № 4, 305 (1953).
3. Л. Александру, З. Роговин, ЖОХ, 23, 1199 (1953).
4. Lieser, Lieczyk, Ann., 522, 56 (1936); E. Geiger, B. Weiss, Helv. Chim. Acta, 36, 2009 (1953).
5. З. А. Роговин, Р. С. Нейман, ЖПХ, 12, 262 (1939).
6. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Т. И. Шейн, ЖОХ, 11, 254 (1941).

7. З. А. Роговин, М. А. Гинзберг, Обмен техническим опытом, Искусственное волокно, сб. 2, Гизлегпром, 1952, стр. 52.
8. K. Bartunek, Koll. Z., № 1—3 (1956).
9. С. Н. Данилов, С. М. Ризов, «Искусственное волокно», № 2, 16 (1934).
10. P. Scherer, R. Phillips, Rayon a. Synthetic Text., may, 1949, p. 45.
11. П. М. Черкасская, А. Б. Пакшвер, В. А. Каргин, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 1, Гизлегпром, 1951.
12. С. Н. Данилов, Н. М. Град, А. Ф. Воробьева, ЖОХ, 19, 1259 (1949).
13. B. Philipp, Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, № 1, 13 (1955).
14. B. Philipp, Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, № 11, 509 (1955).
15. K. Hess, H. Grotjan, Z. f. Elektrochemie, 36, № 1, 58 (1952).
16. A. Matthes, Faserforsch. u. Textiltechnik, 4, 127 (1952).
17. O. Samuelson, F. Gartner, Acta Chimica Skandinavia, 5, 596 (1951).
18. А. Серков, А. Пакшвер, Е. Могилевский, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, Гизлегпром, 1955, стр. 58.
19. З. А. Роговин, Н. В. Шулятикова, Н. А. Городецкая, «Текстильная промышленность», № 7 (1956).

Глава XI

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯДИЛЬНОГО ВИСКОЗНОГО РАСТВОРА

Процесс получения прядильного вискозного раствора и подготовки его к формованию волокна состоит из следующих основных операций:

- а) растворение ксантогената в разбавленном растворе щелочи (получение прядильного раствора);
- б) созревание вискозного раствора;
- в) фильтрация и удаление воздуха из раствора.

Основные закономерности, определяющие растворение полимеров и условия проведения процессов подготовки прядильных растворов к формованию, изложены выше (гл. III). В этой главе рассматриваются только особенности растворения ксантогената и получения прядильного вискозного раствора.

1. РАСТВОРЕНИЕ КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ

Растворимость ксантогената целлюлозы в растворе щелочи и свойства получаемого раствора (вязкость, степень структурирования) зависят от ряда факторов, из которых основное значение имеют: а) степень этерификации (γ) ксантогената; б) степень полимеризации, в) равномерность ксантогената по химическому составу, г) количество водородных связей между макромолекулами ксантогената целлюлозы или их агрегатами, д) характер растворителя, е) температура растворения.

Степень этерификации ксантогената оказывает большое влияние на растворимость ксантогената в различных растворителях. С повышением γ увеличивается число растворителей, которые могут быть использованы для растворения ксантогената. Высокоэтерифицированные ксантогенаты ($\gamma > 125 \div 150$) растворяются не только в воде и в растворах щелочи, но и в органических растворителях. Наиболее низкие значения γ ксантогената, при которых препарат еще растворяется при нормальной температуре (20°) в 4%-ном растворе едкого натра, составляют 20—25.

Чем выше γ ксантогената, тем меньше, при прочих равных условиях, степень структурирования агрегатов макромолекул в растворе и тем ниже вязкость эквиконцентрированных растворов в одном и том же растворителе.

Данные о влиянии γ ксантогената на растворимость его в различных растворителях приведены в табл. 48.

Таблица 48

Влияние степени этерификации на растворимость ксантогената
Обозначения: р — растворим полностью; чр — растворим частично;
нр — нерастворим

Степень этерификации (γ)	Ацетон	Спирт	Вода	4%-ный раствор NaOH
12	нр	нр	нр	чр
25	нр	нр	чр	р
50	нр	нр	р	р
100	нр	чр	р	р
150	р	р	р	р
200	р	р	р	р
300	р	р	р	р

Степень полимеризации ксантогената целлюлозы практически не оказывает большого влияния на его растворимость, так как в производстве для растворения применяется, как правило, ксантогенат с приблизительно одинаковой средней величиной макромолекул. С увеличением молекулярного веса ксантогената целлюлозы растворимость ксантогената, так же как и других полимеров, снижается, что существенно влияет на фильтруемость вязких растворов при применении исходной целлюлозы значительной полидисперсности, содержащей некоторое количество высокомолекулярных фракций.

Равномерность ксантогената по химическому составу оказывает большое влияние не столько на растворимость продукта, сколько на свойства (устойчивость, вязкость) получаемых растворов. Средние значения γ ксантогената, определяемые при помощи применяемых в настоящее время аналитических методов, еще не характеризуют свойств получаемых растворов.

В зависимости от характера распределения тиокарбоновых групп в отдельных элементарных звеньях, т. е. в зависимости от равномерности этерификации макромолекул (при одной и той же средней степени этерификации), вязкость эквиконцентрированных растворов ксантогената может значительно различаться. Так, например, если количество сероуглерода, расходуемого для этерификации целлюлозы, добавляется не целиком при ксантогенировании, а частично и к раствору ксантогената целлюлозы в щелочи с целью дополнительной его этерификации, то процесс этерификации протекает, по-видимому, более равномерно, что характеризуется более низкой вязкостью получаемых эквиконцентрированных вязких растворов.

Вязкость эквиконцентрированных растворов (при одной и той же степени полимеризации целлюлозы) может до известной степени характеризовать равномерность ксантогенирования целлюлозы.

При рассмотрении вопроса о влиянии характера применяемого растворителя необходимо отдельно учитывать: 1) влияние концентрации едкого натра в растворе и 2) влияние добавок веществ, повышающих растворимость ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе щелочи.

1. Концентрация едкого натра в растворе. Хотя ксантогенат целлюлозы с $\gamma > 25$ полностью растворяется в растворах едкого натра любой концентрации, однако степень структурирования и вязкость получаемых растворов значительно изменяются в зависимости от концентрации щелочи в растворе. Вязкость эквиконцентрированных растворов ксантогената в воде всегда значительно выше, чем в растворах щелочи. Чем выше концентрация щелочи (до известного предела, соответствующего содержанию 7—8% NaOH в вязком растворе), тем ниже вязкость как разбавленных, так и, особенно, концентрированных растворов ксантогената целлюлозы [1]. Это объясняется в основном тем, что при повышении концентрации NaOH степень асимметрии макромолекул ксантогената в растворе понижается. Экспериментальные данные, подтверждающие это положение, полученные Дебаем с сотрудниками [2] при исследовании разбавленных растворов ксантогената методом светорассеивания, приведены в табл. 49.

Таблица 49

Влияние концентрации NaOH в вязком растворе на изменение формы макромолекул ксантогената

Степень полимеризации ксантогената целлюлозы	Длина молекул в Å		
	в 6% NaOH	в 0,2% NaOH	при той же степени полимеризации и условиях, что макромолекулы имеют форму вытянутой палочки
790	1440	2280	4040
578	1170	1730	2950
412	916	1230	2160
264	670	870	1350

При повышении концентрации NaOH в растворе свыше 10% растворимость ксантогената целлюлозы ухудшается. В 20—25%-ном растворе NaOH в большинстве случаев низкоэтерифицированный ксантогенат целлюлозы уже не растворяется.

2. Добавки веществ, повышающих растворимость ксантогената целлюлозы в щелочи. Этот фактор имеет практическое значение при растворении низкоэтерифицированных ксантогенатов целлюлозы. Наибольший интерес представляет факт значительного

повышения растворимости низкоэтерифицированных ксантогенатов целлюлозы при добавлении небольших количеств цинката натрия к раствору щелочи [3]. Аналогичное пептизирующее действие цинкатов при растворении препаратов сравнительно низкомолекулярной целлюлозы в щелочи было установлено Давидсоном [4].

В присутствии цинката натрия можно получить прозрачные фильтрующиеся растворы из ксантогената такой низкой степени этерификации, при которой полное растворение продукта в щелочи без добавки цинката натрия уже не представляется возможным. При добавлении небольшого количества цинката натрия (10% от веса щелочи) удается полностью растворить ксантогенат целлюлозы с $\gamma=15$.

Других добавок, кроме $Zn(ONa)_2$, значительно повышающих растворимость как целлюлозы, так и низкоэтерифицированных ксантогенатов в щелочи, до настоящего времени неизвестно.

Большое влияние на растворимость ксантогенатов целлюлозы и возможность использования низкоэтерифицированных ксантогенатов имеет температура растворения. Растворимость ксантогенатов целлюлозы (так же как и растворимость целлюлозы) в гетерополярных растворителях, в частности в растворах щелочи, повышается с понижением температуры. Понижением температуры до $5-0^\circ$ можно достигнуть растворения в 4%-ном растворе NaOH ксантогенатов с $\gamma=15 \div 20$, которые при 20° в этом реагенте не растворяются полностью.

Систематические исследования процесса растворения низкоэтерифицированных ксантогенатов целлюлозы в щелочи при пониженных температурах вплоть до температуры замерзания раствора щелочи (-15°), а также свойств получаемых растворов проводятся Н. И. Никитиным [5]. Он показал, что при температуре растворения $10-15^\circ$ ниже нуля удается получить концентрированные вязкие растворы из ксантогената целлюлозы с $\gamma=10 \div 15$. Если растворить низкоэтерифицированный ксантогенат целлюлозы при температуре $5-10^\circ$ ниже нуля, а затем для понижения вязкости раствора и ускорения фильтрации повысить температуру до $15-20^\circ$ (т. е. до температуры, при которой ксантогенат с $\gamma=10 \div 15$ в щелочи не растворяется), то ксантогенат целлюлозы не будет выпадать из раствора. Это явление гистерезиса, характерное для растворов высокомолекулярных соединений вообще, имеет практическое значение при получении и использовании растворов низкоэтерифицированных ксантогенатов целлюлозы.

При применении целлюлозы высокой реакционной способности Н. И. Никитин и Е. А. Абрамова [6] получили растворимые в щелочи ксантогенаты, расходуя всего 6% CS_2 от веса целлюлозы. При проведении процесса растворения при низких температурах получались хорошо фильтрующиеся вязкие растворы, обладающие высокой устойчивостью. Использование этих растворов для формирования волокон или пленок может представить практический интерес.

Состав вискозного прядильного раствора и пути его рационализации

Состав вискозного прядильного раствора, так же как и других прядильных растворов, характеризуется двумя основными показателями: а) концентрацией полимера (ксантогената целлюлозы) в растворе, б) характером применяемого растворителя (для вискозного раствора — концентрацией щелочи в растворе).

Так как в процессе созревания вискозного раствора степень этерификации ксантогената целлюлозы непрерывно понижается, то и концентрация ксантогената в растворе соответственно изменяется. Чтобы более точно характеризовать концентрацию растворенного вещества в прядильном растворе, определяют содержание не ксантогената целлюлозы, а целлюлозы, входящей в состав этого эфира.

Естественно, что содержание целлюлозы в растворе всегда ниже, чем содержание ксантогената целлюлозы. Для практических целей важно знать содержание в растворе именно целлюлозы, а не ксантогената, так как получаемое волокно состоит из целлюлозы, а не из ксантогената целлюлозы, который при формировании волокна полностью омыляется.

Следовательно, при характеристике состава прядильного раствора основное значение имеет содержание в нем целлюлозы и щелочи.

Вискозный прядильный раствор, применяемый в производственных условиях, содержит 7,5—8,5% целлюлозы и 6,0—6,5% NaOH. Этот состав вискозного раствора не является оптимальным и может и должен быть изменен. Изменения состава вискозного раствора должны проводиться в направлении повышения содержания целлюлозы (ксантогената целлюлозы), а в ряде случаев понижения содержания щелочи, или, точнее, снижения отношения щелочи к целлюлозе.

Остановимся вкратце на мероприятиях, обеспечивающих решение этой задачи.

Методы повышения содержания ксантогената целлюлозы в вискозном растворе. Повышение содержания ксантогената целлюлозы в вискозном растворе имеет ряд серьезных преимуществ, основными из которых являются:

а) уменьшение объема прядильного раствора и вследствие этого уменьшение числа аппаратов, необходимых для получения раствора (растворители, баки);

б) уменьшение кубатуры помещения для растворения и вискозного погребка;

в) уменьшение количества воды, поступающей с вискозным раствором в прядильную ванну, и, соответственно, уменьшение количества жидкости, испаряемой при регенерации прядильной ванны;

г) уменьшение удельного расхода щелочи и серной кислоты (в тех случаях, когда повышение концентрации ксантогената в растворе производится без одновременного увеличения содержания щелочи).

Повышение концентрации ксантогената целлюлозы в вискозном растворе может быть осуществлено двумя путями:

1) без одновременного повышения вязкости прядильного раствора:

а) дополнительным понижением степени полимеризации целлюлозы,

б) понижением степени структурирования прядильного раствора;

2) с одновременным повышением вязкости раствора.

Дополнительное понижение степени полимеризации целлюлозы может быть осуществлено на различных стадиях технологического процесса (измельчение, предсозревание) и не вызывает никаких затруднений. Основным возражением против этого мероприятия является возможность ухудшения эксплуатационных свойств получаемого волокна. Это возражение заслуживает серьезного внимания, так как, естественно, повышение содержания ксантогената целлюлозы в вискозном растворе, как и осуществление других рационализаторских мероприятий, целесообразно и возможно только тогда, когда оно не приводит к ухудшению качества получаемой продукции.

Исследования показали, что повышение концентрации целлюлозы в вискозном растворе до 9,5% без повышения вязкости раствора не вызывает понижения прочности и уменьшения удлинения получаемого волокна. Эти данные не могут, однако, рассматриваться как достаточное доказательство целесообразности практической реализации указанного мероприятия.

Как уже отмечалось, прочность и удлинение волокна не вполне характеризуют его важнейшие потребительские свойства, в частности устойчивость к многократным деформациям и к износу. Поэтому до тех пор, пока не будет достаточно определенно установлена связь между степенью полимеризации целлюлозы в волокне и потребительскими свойствами волокна, не может быть окончательно решен вопрос о допустимой минимальной степени полимеризации целлюлозы в вискозном волокне и о максимально возможном повышении концентрации целлюлозы (ксантогената целлюлозы) в вискозном растворе без увеличения его вязкости. В настоящее время концентрация целлюлозы в прядильном растворе, получаемом для формования штапельного волокна, повышена до 9—9,5% без одновременного увеличения вязкости раствора. Дальнейшее повышение концентрации целлюлозы в вискозном растворе за счет дополнительного снижения степени полимеризации целлюлозы (ниже 300) неприемлемо, так как при этом начинается понижение прочности, удлинения и других ценных свойств получаемого волокна.

Большой практический интерес представляет повышение концентрации ксантогената целлюлозы в прядильном растворе путем понижения степени структурирования концентрированных растворов, т. е. без снижения степени полимеризации целлюлозы или увеличения вязкости прядильного раствора. Принципиально этот

метод вполне осуществим, и в ряде случаев он нашел практическое применение для растворов других эфиров целлюлозы при соответствующем изменении состава растворителей. Возможность понижения вязкости концентрированных, сильно структурированных вискозных растворов в результате введения тех или иных добавок в раствор мало исследована.

Повышение концентрации ксантогената целлюлозы в вискозном растворе с одновременным увеличением вязкости прядильного раствора также является целесообразным мероприятием. Сравнительно незначительное повышение концентрации полимера в растворе резко повышает вязкость концентрированного раствора. По данным З. А. Роговина и Ф. М. Рожанской [7], при повышении концентрации ксантогената целлюлозы в вискозном растворе до 11—11,5% (без снижения степени его полимеризации) вязкость прядильного раствора повышается с 40—50 до 200—300 сек.

Повышение концентрации целлюлозы в вискозном растворе улучшает условия формования получаемого волокна. Так, например, как показал в последнее время Г. Кларе [8], при повышении концентрации целлюлозы (степень полимеризации 360) в вискозном растворе с 5 до 12,5% разрывная длина волокна, полученного в одних и тех же условиях формования, повышается с 11 до 16 км. Соответственно увеличивается и число двойных изгибов, выдерживаемых волокном. При применении ксантогената целлюлозы более высокой степени полимеризации (например, 420) изменение его концентрации в вискозном растворе оказывает меньшее влияние на механические свойства получаемого волокна.

Систематические исследования условий приготовления высоковязких прядильных растворов, подготовки их к формованию и формования волокна из этих растворов были проведены Р. С. Нейман [9]. Результаты этих исследований показали, что повышение вязкости прядильного раствора до 250—300 сек. не вызывает значительных затруднений в процессе растворения, созревания и фильтрации прядильного раствора и формования из него волокна.

С целью ускорения фильтрации высоковязких прядильных растворов необходимо повысить давление при фильтрации с 3—5 до 8—10 ат и соответственно улучшить герметичность аппаратуры и механическую прочность отдельных деталей (краны, фланцы, фильтрпалец), аналогично тому, как это требуется при фильтрации вязких растворов ацетилцеллюлозы и формовании из них волокна. Необходимо также несколько изменить условия формования волокна из высоковязких и высококонцентрированных вискозных растворов.

Переработка высоковязких вискозных растворов представляет интерес и в том случае, когда повышение вязкости прядильного раствора происходит не в результате повышения концентрации ксантогената целлюлозы в растворе, а в результате увеличения степени полимеризации целлюлозы. Так, например, при растворении ксантогената целлюлозы со степенью полимеризации 600 вместо 400 вискозный раствор, содержащий 7% целлюлозы, имеет вязкость

400—500 сек. Переработка такого раствора дает возможность получить вискозное волокно с более высокой степенью полимеризации целлюлозы, которое обладает по отдельным показателям более высокими потребительскими свойствами, чем обычное вискозное волокно.

Суммируя вышеизложенное, можно наметить следующие направления в работе по повышению содержания целлюлозы в вискозных растворах:

- 1) повышение содержания целлюлозы до 9% без повышения вязкости прядильного раствора (за счет дополнительного снижения степени полимеризации целлюлозы);
- 2) дальнейшее повышение содержания целлюлозы с 9% до 11—11,5% за счет повышения вязкости прядильных растворов.

Методы понижения содержания щелочи в вискозном растворе. Уменьшение содержания щелочи в вискозном растворе представляет практический интерес по следующим причинам:

- 1) при уменьшении содержания щелочи в растворе понижается ее удельный расход;
- 2) уменьшение расхода щелочи обуславливает соответствующее снижение расхода серной кислоты, затрачиваемой на нейтрализацию щелочи при формировании волокна.

Для характеристики состава вискозного раствора важна, однако, не столько концентрация щелочи в растворе, сколько соотношение содержания щелочи и целлюлозы. Так, например, если вискозный раствор содержит 8,5% целлюлозы и 6,8% NaOH, соотношение щелочи и целлюлозы составляет $6,8 : 8,5 = 0,8$, в то время как для вискозного раствора, содержащего 7,5% целлюлозы и 6,4% щелочи, это соотношение составляет $6,4 : 7,5 = 0,85$. Следовательно, в отношении удельного расхода щелочи второй состав является менее экономичным, хотя концентрация щелочи в нем ниже.

Отношение NaOH к целлюлозе оказывает существенное влияние и на вязкость концентрированных растворов. По данным Н. В. Михайлова и Н. Н. Завьяловой [10], минимальная вязкость эквипонцентрированных растворов имеет место при отношении NaOH к целлюлозе, равном 1,0—1,2.

Количество щелочи, находящейся в вискозном растворе, значительно влияет на его устойчивость. Чем меньше содержание щелочи или, точнее, чем ниже соотношение щелочь/целлюлоза в вискозном растворе, тем меньше устойчивость раствора и тем быстрее происходит его созревание. Так, например, при понижении концентрации NaOH в вискозном растворе с 6,5 до 5,5% (при сохранении содержания целлюлозы без изменения) время созревания, необходимое для получения прядильного раствора нормальной зрелости, уменьшается на 20—30%. Снижение процентного содержания NaOH в прядильном растворе ухудшает его фильтруемость.

Понижение концентрации щелочи в вискозном растворе может быть осуществлено в двух вариантах: а) без одновременного повы-

шения зрелости раствора, поступающего на формование волокна, и б) с повышением зрелости раствора.

По первому варианту необходимо уменьшить продолжительность пребывания прядильного раствора в вязком погребе, что может быть достигнуто ускорением фильтрации и удаления воздуха из раствора. Большой интерес представляет также замедление процесса созревания, достигаемое введением в вязкий раствор специальных стабилизаторов (сульфит, гидросульфит).

Одним из методов получения сравнительно устойчивого вязкого раствора с пониженным содержанием щелочи является увеличение отжима щелочной целлюлозы после мерсеризации, в результате чего уменьшается количество побочных продуктов (тиокарбонатов) при последующем процессе ксантогенирования.

Зрелые вязкие растворы (например, со зрелостью по NH_4Cl , равной 6—8 мл) могут применяться при формовании вязкого волокна по двухванному способу или при формовании вязкой пленки. В этих случаях содержание щелочи в вязком растворе может быть понижено без каких-либо затруднений и без изменения параметров технологического процесса. Поэтому при переработке зрелых вязких концентраций NaOH в вязком растворе понижают до 5—5,5% и соотношение щелочь/целлюлоза в вязком растворе снижается до 0,62—0,65.

Понижение содержания щелочи в вязком растворе является в ряде случаев, в частности при производстве вязкой пленки, целесообразным мероприятием. Однако при решении задачи рационализации состава вязкого раствора необходимо в первую очередь повышать содержание целлюлозы в вязком растворе, так как наряду с уменьшением удельного расхода щелочи это мероприятие имеет и другие технико-экономические преимущества.

Таблица 50

**Влияние соотношения содержания щелочи и целлюлозы
в вязком растворе на зрелость раствора**

Состав вязкого раствора (в % от веса раствора)			Зрелость раствора, поступающего на формование, в мл NH_4Cl	Получаемые волокна
целлюлоза	щелочь	соотноше- ние щелочь/ целлюлоза		
8,5	6,5	0,76	11—12	Вязкий шелк, штапельное волокно
8,5	6,7—6,8	0,8	12—14	Кордная нить
8,5	5,5	0,64	10—11*	Вязкий шелк, штапельное волокно
8,5	5,5	0,64	6—8	Целлофан, штапельное во- локно по двухванному спо- собу
10	6,5	0,65	11—12	Шелк, штапельное волокно

* Получение таких растворов возможно только при ускорении процессов фильтрации и удаления воздуха.

Кроме того, необходимо учитывать, что при понижении процентного содержания NaOH в вязком растворе ухудшается растворимость ксантогената и фильтруемость прядильных растворов и повышается вязкость этих растворов.

В табл. 50 приведены данные о содержании щелочи в вязких растворах и о зрелости этих растворов, поступающих на формование.

Как видно из этих данных, в зависимости от состава вязких растворов удельный расход щелочи может изменяться на 20—40 %.

Основные параметры и аппаратное оформление процесса растворения

Основными параметрами процесса растворения являются время и температура растворения.

Время растворения. Длительность процесса растворения ксантогената целлюлозы определяется в основном физической формой ксантогената, в частности наличием комков, особенно, если ксантогенирование производилось в ксантатбарабане. Чем больше количество комков или чем больше величина отдельных комков, тем медленнее диффундирует растворитель внутрь материала через вязкий липкий слой, образующийся на поверхности комка, и тем медленнее происходит растворение. Поэтому устранение комков ксантогената является необходимым условием значительного сокращения времени растворения. Для растирания комков аппараты, применяемые для растворения ксантогената, всегда снабжены находящимися внутри или вне аппарата специальными растирателями, проходя через которые комки ксантогената раздавливаются и растираются. В результате облегчается диффузия растворителя к волокнам ксантогената и ускоряется процесс растворения.

В настоящее время на большинстве заводов вязкого волокна за границей установлены мощные растирающие устройства, например протирачные центрифуги, мельницы для растирания. Использование таких агрегатов является одним из основных методов интенсификации процесса растворения ксантогената целлюлозы и улучшения качества получаемых растворов.

Продолжительность растворения ксантогената зависит от конструкции аппарата и составляет 3—5 час. При отсутствии растирателя или турбинки для перемешивания продолжительность растворения увеличивается до 6—7 час. Для повышения равномерности растворения ксантогената, ускорения этого процесса и улучшения фильтруемости получаемых растворов растворение иногда проводят в две стадии:

- 1) замачивают ксантогенат целлюлозы в 8—10 %-ном растворе едкого натра, в результате чего происходит интенсивное и равномерное набухание ксантогената;

- 2) разбавляют набухший ксантогенат водой и заканчивают в этих условиях процесс растворения.

На рис. 81 приведены схематические данные об изменении состава и свойств вязкого раствора в процессе растворения ксантогената.

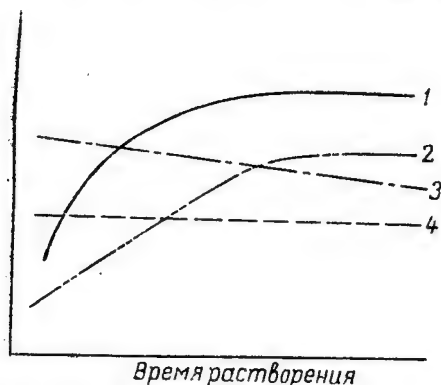


Рис. 81. Влияние времени растворения на состав и свойства вязкого раствора:

1 — содержание ксантогената в вязком растворе; 2 — вязкость вязкого раствора; 3 — степень этерификации ксантогената; 4 — степень полимеризации целлюлозы

Как видно из данных, приведенных на рис. 81, вязкость вязкого раствора в процессе растворения ксантогената закономерно повышается, что объясняется увеличением содержания полимера в растворе.

Незначительное понижение γ ксантогената объясняется тем, что уже в процессе растворения начинается процесс частичного омыления ксантогената.

При проведении растворения ксантогената целлюлозы в горизонтальном растворителе этот процесс состоит из следующих стадий:

Загрузка охлажденной щелочи и воды (пропускание рассола через рубашку аппарата)	10 мин.
Загрузка ксантогената целлюлозы	5 "
Растворение:	
при вращении мешалки	30 мин.
при работе мешалки и турбинки	30 "
при включенном насосе и растирателе	2—3 часа
Анализ вязкого раствора на зрелость и вязкость	20 мин.
Выгрузка вязкого раствора	30 "
Подготовка к новой загрузке	10 "

Всего 4 час. 15 мин. — 5 час. 15 мин.

Иногда растворение ксантогената проводят в двух аппаратах. В этом случае загрузка добавок щелочи, воды и предварительное растворение ксантогената производится в одном аппарате. Добавление воды и щелочи в аппарат может и должно быть автоматизировано. Затем образующийся раствор из первого аппарата зубчатым насосом (иногда соединенным с растирателем) передается во второй аппарат, где в течение примерно 2 час. происходит дорастворение ксантогената целлюлозы. При такой системе работы все комки ксантогената в процессе передачи из одного аппарата в другой подвергаются растиранию. Однако необходимо следить за тем, чтобы весь ксантогенат из первого растворителя был передан во второй, так как в противном случае наблюдаются значительные колебания содержания ксантогената в отдельных партиях вязкого раствора.

Такой же принцип растворения осуществляется при получении ксантогената в ксантогенаторах.

Метод последовательного растворения ксантогената целлюлозы путем передачи раствора из одного аппарата в другой через зубчатый насос и растиратель, при условии непрерывной циркуляции раствора, значительно улучшает качество раствора и уменьшает общую продолжительность процесса. Этот метод растворения осуществлен на одном из комбинатов искусственного волокна (из растворителя вискозный раствор поступает через растиратель в до-растворитель, затем снова через растиратель в смеситель) и обеспечивает полноту растворения ксантогената и хорошую фильтруемость вискозного раствора.

Температура растворения. При установлении температуры растворения ксантогената целлюлозы исходят из следующих положений:

1. При понижении температуры повышается набухание ксантогената в щелочи и улучшается его растворимость. Поэтому, несмотря на понижение скорости диффузии растворителя, скорость растворения увеличивается.

2. В процессе растворения выделяется значительное количество тепла в результате сольватации полярных групп макромолекул ксантогената и затраты механической энергии на перемешивание.

Экспериментальное определение теплоты сольватации ксантогената целлюлозы в щелочи не проводилось, хотя это представляет существенный интерес. Во избежание повышения температуры в процессе растворения аппарат необходимо непрерывно охлаждать.

3. Так как вискозный раствор обладает малой теплопроводностью, а скорость процесса созревания сильно зависит от температуры, то необходимо, чтобы конечная температура растворения незначительно отличалась от температуры, при которой проводится созревание, т. е. температуры в вискозном погребе.

4. При снижении температуры растворения, особенно при растворении ксантогенатов, полученных этерификацией пониженным количеством CS_2 , стабильность получаемого раствора повышается и созревание его протекает медленнее.

Указанные обстоятельства и определяют выбор температуры при растворении.

Начальная температура растворения обычно составляет $5-7^\circ$, конечная $12-14^\circ$. Щелочь и вода, добавленные при растворении, также предварительно охлаждаются до $4-6^\circ$.

Охлаждение аппарата производится рассолом, циркулирующим в рубашке аппарата. Температура рассола минус $5-7^\circ$.

Аппаратурное оформление процесса. Процесс растворения может проводиться в том же аппарате, в котором производится ксантогенирование, или в отдельном аппарате.

Из различных типов аппаратов, применяемых для получения прядильных растворов, для растворения ксантогената наиболее целесообразны горизонтальные растворители, которые, кроме гори-

зонной мешалки, делающей 40—50 об/мин., имеют быстро вращающуюся турбинку (250—350 об/мин.), установленную внутри аппарата. Работа турбинки способствует быстрому разбиванию комков ксантогената.

Получение вязкого раствора в одном аппарате (аппарат ВА)

Описанный выше стандартный метод получения вязких растворов характеризуется длительностью и многостадийностью процесса, наличием большого числа аппаратов, в которых осуществляются отдельные операции, и сравнительно большим расходом рабочей силы для проведения этих операций.

Последовательное осуществление всех основных стадий технологического процесса получения прядельного раствора (мерсеризация, предсозревание, ксантогенирование, растворение) в одном аппарате при условии значительного сокращения продолжительности отдельных операций (особенно процесса предсозревания) дает возможность резко ускорить и упростить получение прядельных растворов и соответственно уменьшить капиталовложения и размеры производственных площадей в химических корпусах заводов вязкого волокна. Этот эффективный и интересный метод получения прядельных вязких растворов, являющийся одним из основных направлений коренной реконструкции стандартного процесса получения щелочной целлюлозы и вязкого раствора, разработан в 1946—1952 гг. в Советском Союзе коллективом исследователей и инженеров (Н. Я. Алехин, Ф. И. Лаврушин, Б. М. Лотарев, М. А. Мачехин, Р. А. Хургина, М. А. Гинзберг) под руководством Е. М. Могилевского [11]. В производственном освоении этого метода активное участие принимали коллективы инженерно-технических работников Калининского и Каменского комбинатов. В настоящее время этот способ широко используется на заводах вязкого волокна у нас в стране и является основным методом получения прядельных растворов для производства вязкой кордной нити и штапельного волокна. В производстве вязкого шелка этот метод по ряду причин, о которых указано ниже, имеет более ограниченное применение.

Принцип получения прядельного раствора по указанному методу заключается в последовательном проведении отдельных стадий процесса в одном и том же аппарате (так называемый аппарат ВА), конструкция которого разработана на заводе «Большевик». В аппарате ВА* (рис. 82) могут быть проведены все операции, кроме отжима щелочной целлюлозы до трехкратного веса.

Равномерный и достаточно интенсивный отжим сильно набухшей щелочной целлюлозы от избытка щелочи в этом аппарате практически не может быть осуществлен. Поэтому мерсеризация целлю-

* О конструкции аппарата ВА см. С. А. Таиров, А. Б. Чачхуани, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955, стр. 95—99.

лозы в аппарате ВА при применении большого модуля жидкости с последующим удалением избытка щелочи, как это имеет место в ваннах-прессах, или при непрерывной мерсеризации не представляется возможным. Для мерсеризации целлюлозы в аппарате ВА применяется расчетное количество щелочи, обеспечивающее без последующего отжима получение щелочной целлюлозы требуемого состава. Обычно модуль ванны при мерсеризации в аппаратах ВА составляет 3,0—3,6.

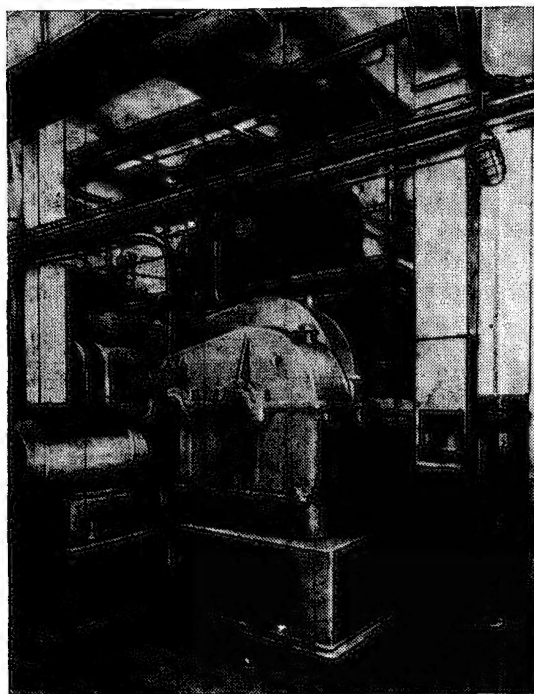


Рис. 82. Аппарат ВА

Равномерное пропитывание целлюлозы щелочью, являющееся предварительным условием получения хорошо растворимого ксантогената целлюлозы при таком малом модуле жидкости и нормальной температуре, представляет большие затруднения, так как весовое набухание стандартной сульфитной вискозной целлюлозы в 18%-ном растворе NaOH при 20° составляет 450—600%. Для устранения этого недостатка при проведении процесса в аппарате ВА повышают температуру мерсеризации. Известно, что набухание целлюлозы в растворе щелочи одной и той же концентрации тем меньше, чем выше температура. Равномерное пропитывание целлюлозы нормальной степени набухания 18%-ным раствором NaOH (при применении 350% раствора щелочи от веса целлюлозы)

может быть обеспечено при повышении температуры мерсеризации до 50—60°. Осуществление этого мероприятия имеет существенное значение и для ускорения процесса предсозревания щелочной целлюлозы.

Получение равномерной по составу щелочной целлюлозы в аппарате ВА при более низкой температуре мерсеризации может быть достигнуто только при применении вязкой целлюлозы специального типа, обладающей пониженным набуханием. Такая целлюлоза может быть получена, например, при раздавливании под высоким давлением обычной листовой сульфитной целлюлозы.

Так как при мерсеризации целлюлозы в аппарате ВА отжим щелочи не производится, то, следовательно, не может быть осуществлена и одна из основных операций, имеющих место при мерсеризации вязкой целлюлозы с большим модулем щелочи, — удаление гемицеллюлоз из исходной целлюлозы. Все низкомолекулярные фракции целлюлозы, которые находились в исходной целлюлозе, остаются при работе в аппарате ВА в щелочной целлюлозе. Поэтому применение облагороженной вязкой целлюлозы, содержащей минимальное количество гемицеллюлоз, имеет особое значение при получении щелочной целлюлозы в этом аппарате.

При мерсеризации с малым модулем понижение концентрации щелочи после мерсеризации происходит в значительно большей степени, чем при работе с большими модулями. Так как концентрация NaOH в щелочной целлюлозе, получаемой в аппарате ВА и в ваннах-прессах, должна быть одна и та же, то при мерсеризации в аппаратах ВА применяют растворы щелочи более высокой концентрации, чем в ваннах-прессах. При мерсеризации в аппарате ВА начальная концентрация NaOH в растворе составляет 250—280 г/л. Благодаря большому количеству щелочи, остающейся в щелочной целлюлозе после мерсеризации (при одной и той же ее концентрации), состав щелочной целлюлозы, получаемой в аппарате ВА, существенно отличается от состава щелочной целлюлозы, получаемой в ваннах-прессах. Если в щелочной целлюлозе, получаемой в стандартных условиях, отношение NaOH к целлюлозе составляет 0,45—0,5, то в щелочной целлюлозе, получаемой в аппарате ВА, это отношение повышается до 0,82—0,86 [11].

Таким образом, основные особенности получения щелочной целлюлозы в аппарате ВА обуславливаются отсутствием отжима щелочной целлюлозы после мерсеризации. Вследствие отсутствия отжима мерсеризация проводится с малыми модулями при повышенной температуре (50—60°). Соответственно повышается начальная концентрация щелочи в растворе при мерсеризации до 250—280 г/л. Гемицеллюлозы из исходной целлюлозы не удаляются. Отношение NaOH к целлюлозе в щелочной целлюлозе в этом случае значительно более высокое, чем при получении щелочной целлюлозы по стандартному методу.

Так как щелочная целлюлоза в аппарате ВА не отжимается, то отпадает необходимость в последующем ее измельчении.

Предсозревание щелочной целлюлозы в аппарате ВА должно

проводиться в течение минимального времени, так как этот аппарат более дорогой и сложный, чем транспортер или труба, в которых происходит предсозревание при стандартном методе получения вискозных растворов. Проведение мерсеризации целлюлозы в аппарате ВА при повышенной температуре обеспечивает возможность значительного сокращения продолжительности предсозревания. При применении исходной целлюлозы со степенью полимеризации 800—1000 продолжительность предсозревания при 60° составляет 2,0—2,5 часа. Это время может быть дополнительно уменьшено до 1,0—1,5 часа, если в раствор щелочи добавить небольшое количество H_2O_2 или другого окислителя. Проведенные в производственных условиях опыты показали, что добавление 1% H_2O_2 (считая на 100%-ную H_2O_2) от веса целлюлозы сокращает продолжительность предсозревания на 1,0—1,5 часа, а добавление 2% H_2O_2 — на 2,0—2,5 часа. Аналогичное ускорение (и даже почти полная ликвидация процесса предсозревания) может быть достигнуто и без добавления окислителя при применении исходной целлюлозы со степенью полимеризации, не превышающей 500—600.

Следовательно, при получении вискозы в аппарате ВА к исходной целлюлозе целесообразно предъявлять дополнительные требования с учетом специфических условий обработки ее в этом аппарате. Такими требованиями являются:

- а) содержание в целлюлозе не менее 91—92% α -целлюлозы (облагороженная целлюлоза);
- б) пониженное набухание целлюлозы — не более 400—450% (в 18%-ном растворе NaOH при 20°);
- в) пониженная степень полимеризации целлюлозы, не превышающая 500—600 (низковязкая целлюлоза);
- г) повышенная реакционная способность целлюлозы.

Особенностями проведения предсозревания в аппарате ВА являются:

- а) проведение процесса при повышенной температуре (60—62°);
- б) добавление в ряде случаев окислителя, в частности H_2O_2 , для ускорения процесса;
- в) значительная интенсификация процесса предсозревания в результате осуществления указанных мероприятий.

Такое форсированное проведение предсозревания требует особенно тщательного выдерживания параметров (температура, продолжительность), автоматизации контроля и регулирования процесса для получения после предсозревания щелочной целлюлозы, а следовательно, и ксантогената целлюлозы, достаточно однородного по молекулярному весу.

По окончании предсозревания щелочная целлюлоза с температурой 60—62° должна быть охлаждена до 20—25° для обеспечения нормального проведения процесса ксантогенирования.

Охлаждение рыхлой массы щелочной целлюлозы, обладающей низкой теплопроводностью, требует значительного времени. Так, например, охлаждение щелочной целлюлозы с 60 до 24—25° (начальная температура ксантогенирования) при применении в каче-

стве охлаждающего реагента рассола с температурой -8° продолжается 2,0—2,5 часа. Время охлаждения — один из основных параметров, определяющих общую продолжительность цикла в аппарате ВА. Чем ниже конечная температура при предсозревании и чем выше начальная температура ксантогенирования, тем меньше продолжительность охлаждения аппарата и тем меньше, соответственно, общий цикл его работы. Поэтому применение низковязкой целлюлозы с пониженным набуханием дает возможность не только сократить продолжительность предсозревания, но и снизить температуру мерсеризации и предсозревания и тем самым уменьшить время, требующееся для охлаждения аппарата перед ксантогенированием.

Эту же задачу можно в известной степени решить и изменением условий ксантогенирования — осуществляя его по так называемому обратному режиму, т. е. начиная процесс при более высокой температуре ($27-30^{\circ}$) и заканчивая его при более низкой температуре ($22-24^{\circ}$).

Так как в щелочной целлюлозе, получаемой в аппарате ВА, отношение щелочи к целлюлозе значительно более высокое, чем в щелочной целлюлозе, получаемой по стандартному способу, то при ксантогенировании в аппарате ВА расходуется повышенное количество CS_2 на побочные реакции образования тиокарбонатов. Поэтому для получения в аппарате ВА ксантогената целлюлозы той же степени этерификации, что и при обычных условиях проведения этого процесса, расходуется на 10—20 % больше CS_2 (от общего количества CS_2), чем при ксантогенировании щелочной целлюлозы стандартного состава. При ксантогенировании в аппарате ВА применяется 38—42 % CS_2 от веса α -целлюлозы (в зависимости от реакционной способности исходной целлюлозы). Это обстоятельство обуславливает не только увеличение удельного расхода CS_2 и выделения вредных газов при формировании волокна, но и затрудняет использование ксантогената целлюлозы, полученного в аппарате ВА, для формирования шелка. Повышенное выделение CS_2 при формировании вискозного шелка может привести к появлению оттенков на волокне (так называемые голубые пятна).

Ксантогенирование в аппарате ВА при интенсивном перемешивании продолжается около 1 часа. Затем в аппарат добавляют в течение 30 мин. 30—40 % от общего количества воды, необходимой для получения вискозного раствора, и в течение 10 мин. — остальное количество воды. Образующийся вязкий раствор, или, точнее, массу, передают в дорастворитель, где и заканчивается процесс растворения. Завершение процесса растворения не в аппарате ВА, а в аппарате более простой конструкции, объясняется той же основной тенденцией — максимально сократить продолжительность цикла и тем самым увеличить производительность аппарата ВА.

Повышенное содержание щелочи в щелочной целлюлозе, а следовательно, и в ксантогенате целлюлозы, получаемом в аппарате ВА, ограничивает в известной степени возможность изменения со-

става вязкого раствора. В аппарате ВА при принятых параметрах технологического процесса нельзя получить вязкие растворы с нормальным содержанием ксантогената целлюлозы и с пониженной концентрацией щелочи (ниже 5,0% от веса раствора). Поэтому получение так называемых дешевых вязких растворов (отношение $\text{NaOH}/\text{Целл} \leq 0,7$), используемых в ряде случаев для формирования штапельного волокна и, особенно, пленки, в аппарате ВА пока не может быть осуществлено.

Следовательно, особенностями процесса ксантогенирования и получения вязких растворов в аппарате ВА являются:

а) повышенный расход CS_2 вследствие более интенсивного протекания побочных реакций взаимодействия CS_2 с NaOH ;

б) проведение процесса растворения в двух аппаратах, из которых в аппарате ВА осуществляется только первая стадия предварительного растворения;

в) ограниченная возможность изменения состава получаемых вязких растворов, в частности получения растворов с пониженным содержанием щелочи.

Получение вязкого раствора в аппарате ВА осуществляется в следующих условиях. Целлюлоза в листах разрезается на резальном станке на кусочки размером 50×50 мм и затем пневмотранспортом подается в бункер (дозатор) и по ленточному транспортеру в аппарат ВА (рис. 83). В аппарат загружается 1000—1300 кг целлюлозы и одновременно заливается требуемое количество щелочи, нагретой до $80-86^\circ$. Загрузка продолжается 10—15 мин. Температура в аппарате $60-62^\circ$. При этой температуре целлюлоза и щелочь выдерживаются 1—2,5 часа, в зависимости от необходимой степени полимеризации целлюлозы после предсозревания и добавки окислителей в процессе мерсеризации. Затем аппарат охлаждается до $20-24^\circ$ рассолом, циркулирующим между двойными стенками аппарата. Время охлаждения 2—3 часа. После того как щелочная целлюлоза в аппарате будет иметь температуру, требующуюся для ксантогенирования, добавляется CS_2 (обычно 38—42% от веса α -целлюлозы) и

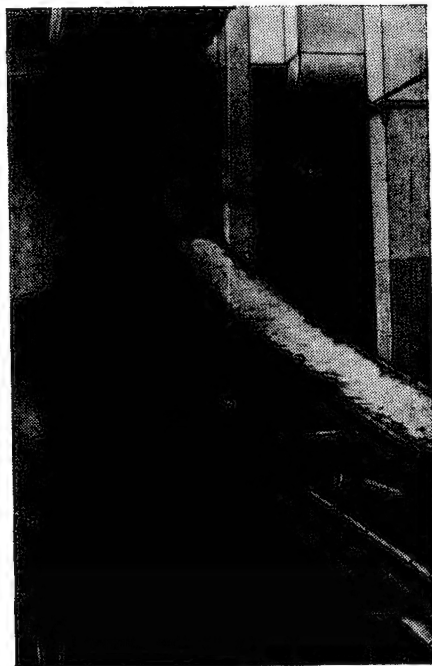


Рис. 83. Подача целлюлозы в аппарат ВА

в течение 1 часа при 20—28° проводится ксантогенирование. По окончании ксантогенирования в течение 30—40 мин. в аппарат добавляется вода при температуре 10° и вязкий раствор передается в дорастворитель, где растворение продолжается в течение 2 час. Аппарат промывается водой, и на этом заканчивается цикл работы аппарата.

На рис. 84 приведен один из типовых температурных режимов получения вязкого раствора в аппарате ВА, а на рис. 85 — общий вид химического цеха, в котором получение вязких растворов проводится в аппарате ВА.

Общая продолжительность цикла составляет 6—8 час. Как правило, продолжительность цикла при получении вязких растворов для штапельного волокна больше, чем при получении корда.

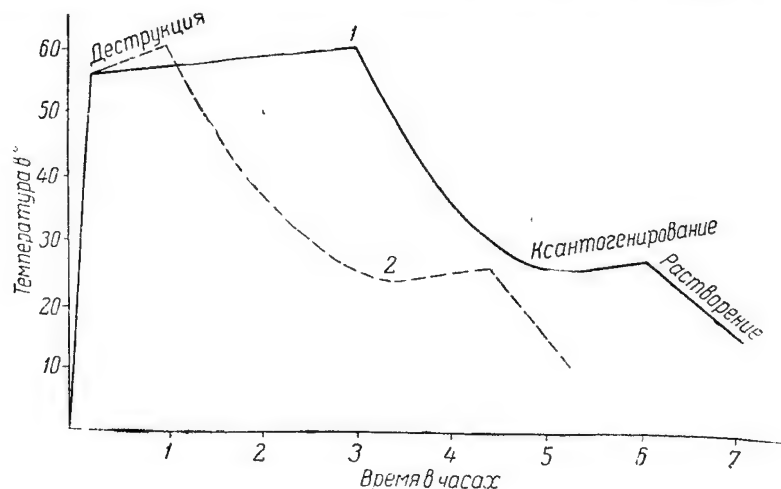


Рис. 84. Режим получения вязкого раствора:
1 — без окислителя; 2 — с добавлением перекиси водорода

Это объясняется тем, что степень полимеризации ксантогената целлюлозы, используемого для формования кордной нити, выше, чем при получении штапельного волокна. При одной и той же вязкости прядильного раствора концентрация целлюлозы в вязком растворе, применяемом для производства кордной нити, составляет 8%, а для штапельного волокна — 9%. Поэтому продолжительность окислительной деструкции целлюлозы в аппарате ВА при приготовлении прядильного раствора для формования штапельного волокна больше, чем при получении раствора для формования кордной нити.

При применении целлюлозы более низкой степени полимеризации продолжительность цикла аппарата ВА может быть снижена до 5 час. за счет уменьшения времени окислительной деструкции, снижения температуры и сокращения времени охлаждения аппарата перед ксантогенированием.

Аналогичный процесс получения вязкого раствора в одном аппарате, воспроизводящий в основном все принципиальные особенности описанного выше метода, разработанного советскими исследователями, разрабатывался в последние годы и за границей. В недавно опубликованной работе Маттеаса [12] приводится примерно тот же режим получения вязкозы, причем в качестве реагента, добавляемого для ускорения процесса окислительной деструкции, рекомендуется применять не H_2O_2 , а Na_2S , растворенный предварительно в мерсеризационной щелочи.

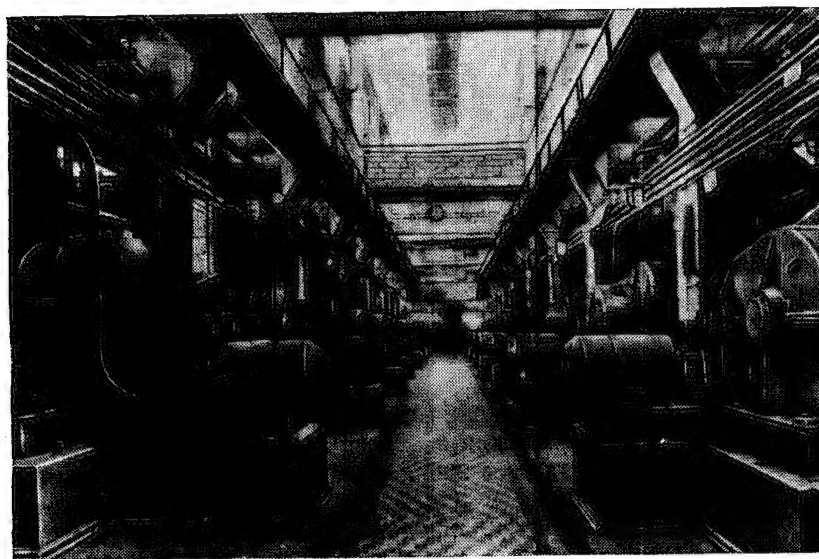


Рис. 85. Общий вид цеха аппаратов ВА

Метод получения вязкого раствора в аппарате ВА имеет ряд существенных экономических преимуществ, указанных выше. Основные технико-экономические показатели получения вязкого раствора по стандартному методу и в аппарате ВА приведены в табл. 51.

Как видно из этих данных, уменьшение капиталовложений в химических цехах заводов вязкого волокна при получении вязкого раствора в аппарате ВА составляет по сравнению со стандартным методом 23%, а уменьшение расхода рабочей силы — 40%. Резко уменьшается размер производственных площадей в цехах и особенно на содовой станции. Отпадает необходимость в регенерации отжимной щелочи.

Все эти преимущества и определили у нас в стране выбор этого метода получения вязких растворов при формировании вязкой кордной нити и штапельного волокна. Однако наряду с указанными преимуществами метод получения вязкозы в аппарате ВА имеет ряд недостатков, основными из которых являются:

Таблица 51

**Технико-экономические показатели приготовления вискозного раствора
по стандартному методу и в аппарате ВА**

Показатели	Стандартный метод (полунепрерывный способ)	Получение раствора в аппарате ВА
Кубатура химического цеха в м ³ на 1 т волокна в сутки	2917	1616
Капиталовложения в тыс. руб. на 1 т волокна в сутки	715	553
Количество рабочих на 1 т волокна в сутки	7,2	4,0
Продолжительность цикла в часах . .	26—30	6—8

1. Повышенный расход CS_2 при ксантогенировании и соответственно повышенное выделение газов при формовании волокна.

2. Трудность, а в ряде случаев и невозможность получения вискозных растворов с пониженным содержанием NaOH в прядильном растворе. Удельный расход NaOH, а следовательно, и H_2SO_4 при формовании волокон выше, чем при стандартном методе получения раствора.

3. Затруднения в получении вполне воспроизводимых и стандартных результатов в отношении степени полимеризации ксантогената целлюлозы. Значительные перепады температур, которые должны быть достигнуты в течение сравнительно непродолжительного времени при наличии в аппаратах рыхлой щелочной целлюлозы, обладающей низкой теплопроводностью, затрудняют быстрое и равномерное выравнивание температуры в отдельных местах аппарата.

4. Затруднения в обеспечении равномерной пропитки целлюлозы раствором щелочи при мерсеризации и, соответственно, получении хорошо растворимого ксантогената целлюлозы и вискозных растворов, обладающих хорошей фильтруемостью. Существующее у некоторых работников вискозной промышленности мнение о том, что вискозные растворы, полученные в аппарате ВА, всегда фильтруются хуже, чем растворы, полученные по стандартному методу, в таком общем виде не отвечает действительности и в большинстве случаев не подтверждается фактическими данными. Однако бесспорно, что получение хорошо фильтрующихся растворов в аппарате ВА представляет большие трудности, чем при работе по стандартному методу. Для улучшения фильтруемости вискозного раствора, получаемого в аппарате ВА, целесообразно уменьшить загрузку целлюлозы в аппарат, усилить охлаждение его и улучшить перемешивание и растирание комков ксантогената на отдельных стадиях подготовки раствора к формованию, в частности установить растиратели у дорастворителей и смесителей, в которые поступает раствор из аппарата ВА. Осуществление этих мероприятий на Кали-

нинском и Киевском комбинатах дало возможность в несколько раз улучшить фильтруемость прядильного раствора.

5. Повышенные требования к качеству исходной целлюлозы.

6. Повышенное содержание низкомолекулярных фракций в волокне. Это не оказывает существенного влияния на обычно определяемые показатели получаемого волокна (прочность в сухом и мокром состоянии, общее и эластическое удлинение), но, по-видимому, должно оказывать заметное влияние на ряд важных показателей, обычно не определяемых при характеристике качества волокна, в частности на устойчивость к изгибу и к истиранию.

Задачей дальнейших исследований должна являться разработка мероприятий по устранению указанных выше недостатков. В ближайшие годы должны быть получены необходимые данные для всестороннего и обоснованного сопоставления преимуществ и недостатков двух новых прогрессивных методов получения вискозных растворов:

а) проведения всех стадий технологического процесса в одном аппарате (ВА);

б) непрерывной мерсеризации, измельчения и предсозревания с последующим получением раствора в аппарате типа вакуум-ксантатсмесителя.

2. СОЗРЕВАНИЕ ВИСКОЗНОГО РАСТВОРА

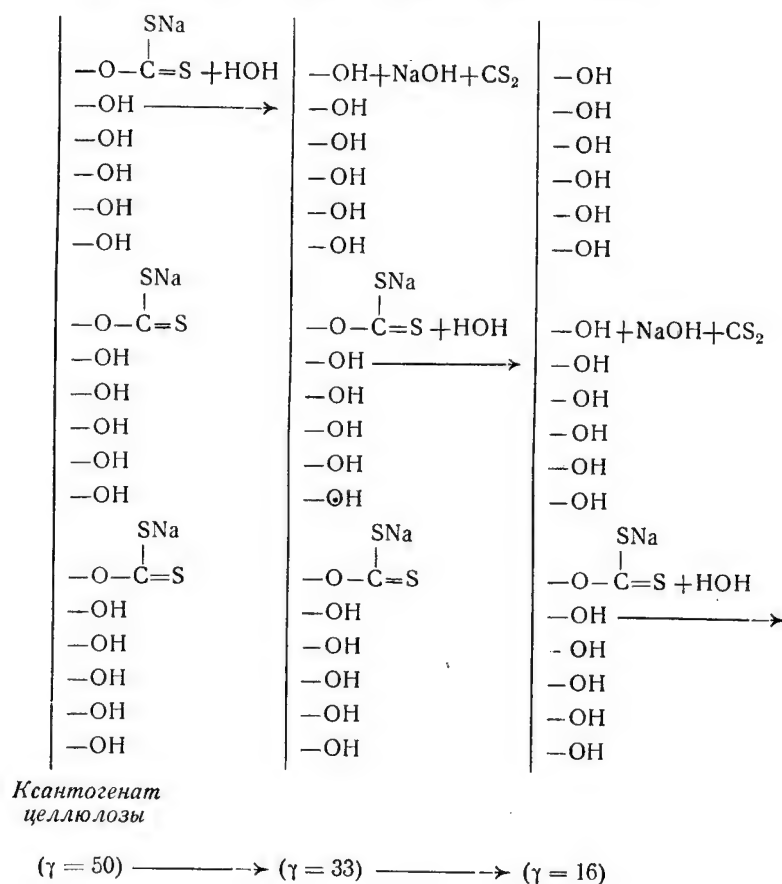
Созревание вискозного раствора — специфическая операция, не имеющая аналогии при приготовлении прядильных растворов из других природных или синтетических полимеров. В отличие от других эфиров целлюлозы, ксантогенат целлюлозы мало устойчив и в водных растворах постепенно омыляется. От момента окончания растворения и до поступления раствора на прядильную машину должно пройти известное время, определяемое, так же как и для других прядильных растворов, необходимостью проведения ряда повторных фильтратий прядильного раствора и удаления из него пузырьков воздуха. В течение этого времени, составляющего обычно 18—30 час., происходит постепенный гидролиз ксантогената целлюлозы, приводящий к понижению степени его этерификации. Изменение химического состава ксантогената, находящегося в растворе, вызывает изменение физико-химических свойств вискозного раствора и в первую очередь понижение его устойчивости к действию коагулирующих реагентов. Этот комплекс химических и физико-химических изменений вискозного раствора носит название созревания вискозного раствора.

Наличие процесса созревания и, в частности, непрерывное понижение устойчивости раствора к действию реагентов, применяемых при формировании вискозного волокна, объясняет необходимость особенно тщательного соблюдения технологических параметров при получении вискозных прядильных растворов и подготовке их к формированию волокна.

Химические процессы при созревании вязкого раствора

Основной химической реакцией, протекающей при созревании вязкого раствора, является частичное омыление ксантогената в результате гидролиза.

Ниже приводится схема процесса гидролиза.



В результате гидролиза ксантогената целлюлозы понижается степень его этерификации, соответственно уменьшается содержание в нем серы и натрия и увеличивается содержание целлюлозы.

Скорость гидролиза ксантогената, а следовательно, и созревания вязкого раствора, зависит от ряда факторов, из которых основное значение имеют температура, концентрация гидроксильных ионов и концентрация ксантогената целлюлозы в растворе. Учитывая эти зависимости, и устанавливают параметры процесса созревания. Сероуглерод, выделяющийся при частичном омылении ксантогената, реагирует со щелочью или сернистым натрием, находящимся в растворе, с образованием сернистых и полисернистых

соединений. Поэтому, наряду с понижением степени этерификации ксантогената целлюлозы, в процессе созревания увеличивается количество сернистых соединений и уменьшается концентрация свободной щелочи в растворе.

Следовательно, в процессе созревания происходит перераспределение сероуглерода в системе: уменьшается количество сероуглерода, связанного в ксантогенате, и увеличивается количество сероуглерода, связанного в образующихся побочных сернистых соединениях.

Кроме указанных выше процессов, при созревании вязкого раствора, по-видимому, происходит и переэтерификация тиокарбоновых групп в молекуле ксантогената. Сероуглерод, выделяющийся при омылении ксантогената целлюлозы, может реагировать не только с NaOH, образуя тиокарбонаты, но и со свободными OH-группами молекул ксантогената, дополнительно их этерифицируя. Так как реакционная способность первичных и вторичных OH-групп при реакции этерификации различна, то при дополнительном ксантогенировании в растворе щелочи должны в первую очередь реагировать более реакционноспособные вторичные OH-группы, которые вследствие структурной неоднородности щелочной целлюлозы не могли быть проэтерифицированы при ксантогенировании в гетерогенной среде.

Следовательно, в процессе созревания благодаря установлению динамического равновесия [13]: ксантогенат \rightleftharpoons целлюлоза + CS₂, и перераспределению тиокарбоновых групп в молекуле ксантогената повышается химическая однородность ксантогената. Это предположение было в последнее время экспериментально подтверждено. В табл. 52 приведены данные А. Т. Серкова, А. Б. Пакшвера и Е. М. Могилевского [14] об изменении степени химической гетерогенности отдельных фракций ксантогената, выделяемых при фракционном осаждении этиленхлоргидрином из водного раствора продуктов взаимодействия диэтилхлорацетамида и ксантогената целлюлозы.

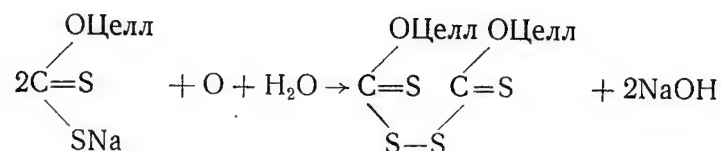
Таблица 52
Изменение степени химической гетерогенности ксантогената целлюлозы в процессе созревания

Фракция	γ ксантогената сразу после растворения	γ ксантогената через 16 час. созревания
Не фракционирован . . .	45,2	37,3
1-я	40,1	36,5
2-я	50,4	37,8
3-я	53,8	37,2

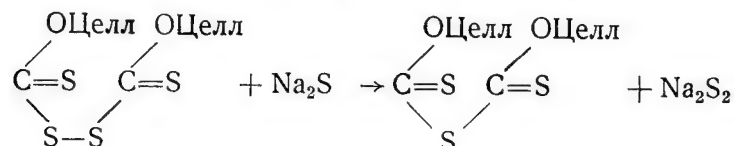
Наряду с реакциями гидролиза, при созревании происходят окислительные процессы. Эти сложные и аналитически трудно ис-

следуемые реакции систематически изучались С. Н. Даниловым и его сотрудниками [15]. На основании полученных результатов Данилов предложил следующую схему окислительных превращений в вязком растворе:

1. В результате частичного окисления ксантогената целлюлозы образуется диксантогенид:



2. При взаимодействии с находящимися в вязком растворе соединениями, легко присоединяющими серу (Na_2S , Na_2SO_3), диксантогенид разлагается, образуя тиоангидриды:



Следовательно, к концу процесса созревания в вязком растворе находится наряду с ксантогенатом целлюлозы небольшое количество диксантогенидов и тиоангидридов ксантогената целлюлозы.

Наличие окислительных процессов при созревании вязких растворов, как показал Маттес [13], оказывает значительное влияние на скорость созревания. В присутствии кислорода воздуха скорость химических процессов при созревании, т. е. скорость омыления ксантогената целлюлозы, значительно повышается. Передатчиком кислорода воздуха, по-видимому, является Na_2S , находящийся в вязком растворе.

В присутствии кислорода воздуха, по данным Маттеса, скорость созревания повышается в среднем в два раза. Аналогичное ускорение созревания имеет место и при введении в вязкий раствор других окислителей, в частности H_2O_2 [16].

На основании этих данных становится понятным давно известный факт замедления скорости омыления ксантогената целлюлозы в процессе созревания в присутствии сульфита натрия. Сульфит натрия связывает кислород воздуха, находящийся в вязком растворе, и тем самым замедляет или полностью устраняет окислительные процессы при созревании. В присутствии Na_2SO_3 происходит, по-видимому, и разложение небольших количеств перекисей, образующихся в большинстве случаев в щелочной целлюлозе в процессе предсозревания. Интенсивность замедления процесса созревания при добавлении Na_2SO_3 определяется не концентрацией его в растворе, а количеством кислорода воздуха в системе. Данные

о влиянии добавок Na_2SO_3 на скорость омыления ксантогената целлюлозы в процессе созревания приведены на рис. 86.

Механизм ускорения омыления ксантогената целлюлозы в растворе в присутствии кислорода воздуха до настоящего времени не выяснен. Маттес предполагает, что в результате окислительных процессов образуется диксантогенид целлюлозы, аналогично тому, как это имеет место при взаимодействии ксантогената с иодом. Диксантогенатные группы, по его мнению, менее устойчивы к щелочам, чем ксантогенат, и этим фактом объясняется большая скорость омыления в присутствии кислорода воздуха. Однако это предположение не подкреплено какими-либо экспериментальными данными. Для выяснения причин этого интересного и практически важного факта, который раньше не учитывался при анализе процесса созревания, необходимо проведение дополнительных исследований.

В результате реакций гидролиза и окисления происходит изменение состава побочных соединений, находящихся в вязком растворе. Эти изменения сводятся к следующему:

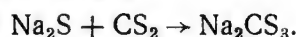
1. В процессе созревания количество свободного NaOH , как уже указывалось, непрерывно уменьшается.

2. Na_2SO_3 переходит в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, отнимая серу от других соединений.

3. В вязком растворе находится некоторое количество сернистого натрия, образующегося в результате взаимодействия едкого натра и сероуглерода:



При взаимодействии сернистого натрия с сероуглеродом, выделяющимся при частичном гидролизе ксантогената целлюлозы, образуется тритиокарбонат натрия:



4. В процессе созревания количество сернистого натрия в растворе уменьшается, а количество тритиокарбоната непрерывно увеличивается.

5. В результате действия кислорода воздуха сернистый натрий, находящийся в растворе, частично окисляется до полисульфида натрия (Na_2S_x).

При взаимодействии дисульфида натрия с сероуглеродом, по данным С. Н. Данилова, образуется пертитиокарбонат натрия:

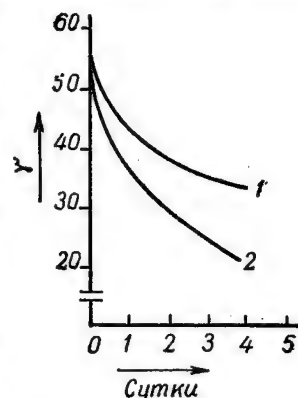
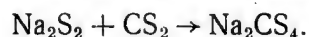
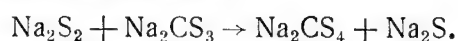


Рис. 86. Влияние добавок сульфита натрия на скорость омыления ксантогената целлюлозы в процессе созревания: 1 — с добавкой сульфита; 2 — без добавки

Аналогичный продукт получается при взаимодействии дисульфида натрия с тритиокарбонатом:



Увеличение количества пертиокарбонатов в процессе созревания вязкого раствора было подтверждено результатами спектрофотометрических исследований [17].

В вязком растворе имеется также определенное количество монотиокарбоната Na_2CSO_2 , что доказывается определением COS в растворе полярографическим методом. Количество монотиокарбоната в процессе созревания постепенно уменьшается.

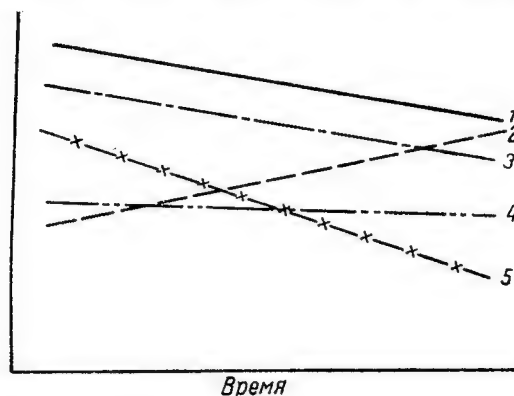


Рис. 87. Изменение содержания компонентов вязкого раствора в процессе созревания:
1 — NaOH; 2 — Na_2CS_3 ; 3 — Na_2S ; 4 — степень полимеризации целлюлозы; 5 — степень этерификации ксантогената

Следовательно, в вязком растворе, кроме ксантогената целлюлозы, NaOH, Na_2CS_3 , находятся также Na_2S , Na_2S_x , Na_2CS_4 и Na_2CSO_2 . Соотношение этих компонентов непрерывно меняется.

Уменьшение количества свободного NaOH в вязком растворе и увеличение количества тиокарбонатов и других солей являются важными факторами, обуславливающими понижение устойчивости вязкого раствора.

На рис. 87 схематически представлены изменения содержания компонентов вязкого раствора в процессе созревания.

При проведении созревания при пониженных температурах ($12-14^\circ$) степень полимеризации ксантогената целлюлозы не изменяется. Это необходимо учитывать при анализе причин изменения вязкости вязких растворов в процессе созревания.

Физико-химические процессы при созревании вязкого раствора

В результате изменения степени этерификации ксантогената целлюлозы изменяются свойства и структура концентрированных вязких растворов.

Для технологической практики наибольший интерес представляет изменение двух основных показателей вязких растворов: а) вязкости, б) устойчивости к действию электролитов (так называемая зрелость вязких растворов).

Изменение вязкости вязкого раствора. В процессе созревания вязкость прядильного раствора претерпевает характерные изменения, схематически представленные на рис. 88.

Основные закономерности, определяющие характер изменения вязкости вискозного раствора в процессе созревания, можно сформулировать следующим образом:

1. В начальной стадии процесса созревания вязкость прядильных вискозных растворов понижается. Интенсивность понижения вязкости зависит от ряда факторов, в частности от степени структурирования раствора. Чем выше структурирование раствора, тем сильнее понижается вязкость.

Понижение вязкости вискозного раствора, по-видимому, объясняется частичной десольватацией растворенных молекул ксантогената целлюлозы в результате понижения степени этерификации и изменением формы макромолекул (понижение степени асимметрии).

Чем меньше количество сольватированных тиокарбоновых групп в молекуле ксантогената, тем меньше количество связанного растворителя и тем ниже, при прочих равных условиях, вязкость концентрированных растворов.

2. В дальнейшем происходит дополнительное понижение степени этерификации ксантогената целлюлозы и, соответственно, понижение количества растворителя, связанного в сольватных слоях. Однако вязкость концентрированных растворов не только не понижается, но начинает увеличиваться. Это объясняется тем, что при понижении степени этерификации ксантогената и, следовательно, при его постепенной десольватации уменьшается влияние основного фактора, препятствующего взаимодействию (агрегации) растворенных макромолекул или групп макромолекул. Возможность агрегации этих молекул увеличивается. Соответственно повышаются степень структурирования и вязкость концентрированных растворов.

В разбавленных растворах ксантогената, где среднее расстояние между макромолекулами больше, чем сфера действия межмолекулярных сил, вероятность агрегации молекул очень невелика. Поэтому вязкость растворов понижается в течение всего периода созревания.

Увеличение агрегации растворенных частиц в концентрированных растворах происходит и в начальной стадии процесса созревания. Однако повышение вязкости, обусловленное влиянием этого фактора, перекрывается более интенсивным понижением вязкости в результате частичной десольватации и изменения формы макромолекул. При дальнейшем увеличении времени созревания эффект понижения вязкости в результате влияния указанных факторов перекрывается более интенсивным повышением вязкости благодаря уве-



Рис. 88. Изменение вязкости вискозного прядильного раствора в процессе созревания:

1 — вязкость концентрированных растворов; 2 — вязкость разбавленных растворов

личению агрегации частиц и повышению степени структурирования раствора.

Анализируя характер изменения вязкости в процессе созревания вязкого раствора, методологически наиболее правильно рассматривать его как суммарный результат влияния двух противоположных тенденций: понижения вязкости в результате частичной десольватации и уменьшения степени асимметрии макромолекул и повышения вязкости в результате дополнительного агрегирования макромолекул и повышения степени структурирования раствора. В зависимости от влияния каждого из этих факторов изменяется суммарная вязкость концентрированных вязких растворов.

Изменение устойчивости вязкого раствора к действию электролитов (зрелость раствора). Этот фактор оказывает большое, а в ряде случаев решающее влияние на свойства получаемых растворов и на условия формования. В зависимости от зрелости раствора изменяется при одних и тех же условиях формования скорость высаживания ксантогената из прядильного раствора в осадительной ванне. Соответственно изменяются степень ориентации агрегатов макромолекул в волокне и некоторые свойства волокна (окрашиваемость, удлинение и т. д.). Чем меньше устойчивость вязкого раствора по отношению к действию электролитов, тем больше зрелость раствора.

Устойчивость щелочного раствора ксантогената по отношению к электролитам зависит, так же как и устойчивость растворов других высокомолекулярных веществ, от степени сольватации растворенного полимера.

Сольватация полимера, содержащего полярные группы, является основным фактором, определяющим стабильность раствора. Понижение степени этерификации ксантогената целлюлозы в процессе созревания обуславливает постепенную частичную десольватацию макромолекул ксантогената в растворе и тем самым понижение устойчивости растворов. Поэтому зрелость вязкого раствора, как правило, непосредственно зависит от степени этерификации ксантогената и от концентрации щелочи в растворе. Эта зависимость может, однако, перекрываться влиянием других факторов. В отдельных случаях возможно значительное повышение зрелости вязкого раствора без изменения степени этерификации ксантогената. При одной и той же степени этерификации устойчивость растворов ксантогената зависит и от характера применяемых электролитов.

Влияние характера электролита на скорость высаживания ксантогената из прядильного раствора до настоящего времени исследовано недостаточно полно.

Вязкий раствор после застудневания также не вполне устойчив. В результате дальнейшего омыления ксантогената и понижения степени его сольватации происходит уплотнение структуры геля, приводящее к синерезису.

Методы контроля процесса созревания

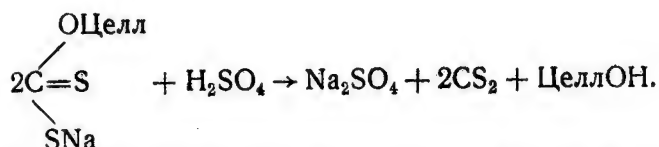
Для контроля процесса созревания вязкого раствора необходимо определять: а) степень этерификации ксантогената, б) вязкость раствора, в) зрелость раствора *.

Для определения степени этерификации ксантогената, находящегося в растворе, обычно ограничиваются определением содержания натрия в ксантогенате, не проводя полного анализа ксантогената.

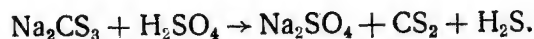
Специфические трудности при определении степени этерификации ксантогената, находящегося в растворе, заключаются в том, что удаление примесей из раствора представляет значительно большие затруднения, чем удаление примесей, удержанных волокнистым материалом. Эти затруднения можно устранить двумя путями:

1. Ксантогенат выделяют в виде тонкой пленки высаживанием насыщенным раствором хлористого натрия из раствора, нанесенного на пластинку. При выделении ксантогената в виде пленки тиокарбонаты и другие примеси остаются в растворе. Полученная пленка ксантогената целлюлозы снимается со стекла, промывается раствором хлористого натрия и растворяется в щелочи; содержание натрия определяется титрованием ксантогената целлюлозы иодом.

2. Степень этерификации ксантогената определяют непосредственно в растворе в условиях, при которых наличие примесей в растворе не влияет на результаты определения. Сущность этого метода заключается в следующем. При действии минеральной кислоты на вязкий раствор ксантогенат целлюлозы разлагается по схеме:



Одновременно разлагаются тиокарбонаты и другие сернистые соединения:



Выделяющийся сероводород оттитровывается иодом:



Следовательно, в этих условиях реагируют с иодом только побочные продукты, а не ксантогенат целлюлозы.

Вторая навеска вязкого раствора обрабатывается в тех же условиях разбавленной уксусной кислотой. При этой обработке тиокарбонаты разлагаются и выделяющийся сероводород оттитро-

* Описание этих методов см. Н. Н. Макарова-Землянская и З. А. Роговин, Контроль производства вязкого волокна, Госхимтехиздат, 1934, стр. 160.

выдается иодом. Ксантогенат при действии разбавленной уксусной кислоты почти не разлагается и также реагирует с иодом. Следовательно, в этом случае расход иода будет больше, чем в пробе с добавлением к вязкому раствору минеральной кислоты. Путем соответствующих расчетов определяют содержание натрия в ксантогенате и вычисляют степень этерификации ксантогената.

Недостаток этого метода — возможность частичного разложения ксантогената при добавлении уксусной кислоты в случае недостаточного точного соблюдения условий определения, что приводит к получению заниженных значений степени этерификации.

Определение вязкости вязкого прядильного раствора производится по той же методике, что и определение вязкости других прядильных растворов. Во многих случаях, особенно при исследовательской работе, наряду с определением вязкости концентрированных растворов определяют вязкость разбавленных растворов.

Чем выше вязкость концентрированных растворов при одной и той же вязкости разбавленных растворов, тем больше степень структурирования прядильного раствора.

В последнее время для характеристики вязкости прядильного раствора, особенно величины структурной вязкости, начинают применять реологические методы — определение характера кривых течения вязких растворов при различных напряжениях сдвига λ [18]. Эти измерения представляют не только научный, но и значительный практический интерес. Шурц [19] приводит следующие данные об изменении фактической вязкости вязкого раствора при прохождении его по трубопроводу и через фильеру. При $\lambda = 10 \div 100 \text{ дн./см}^2$ вязкость прядильного раствора составляет 160 пуаз (определено в капиллярном вискозиметре). При продавливании раствора по трубопроводу напряжение сдвига повышается до $\lambda = 1000$, а вязкость снижается до 150 пуаз; в прядильном насосе значение λ повышается до 20 000, а вязкость дополнительно снижается до 60 пуаз. Наибольшее повышение напряжения сдвига и, соответственно, снижение вязкости раствора имеют место при прохождении прядильного раствора через отверстия фильеры. Значение λ при этом повышается до 100 000, а вязкость снижается до 3 пуаз, т. е. более чем в 50 раз по сравнению с вязкостью того же раствора, определенной в вискозиметре. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [20].

Поэтому определение характера изменения вязкости раствора при течении при различных напряжениях сдвига имеет большее практическое значение, чем обычно применяемые методы определения вязкости.

Зрелость вязкого раствора определяется различными методами, из которых наибольшее распространение получили: а) определение солевого числа, б) определение хлораммониевого числа, в) определение электролитного числа.

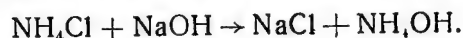
В качестве реагентов, вызывающих застуднение вязкого раствора, могут применяться только соли одновалентных металлов, так как при применении солей поливалентных металлов, наряду

с физико-химическим процессом застудневания раствора, происходит обменное взаимодействие ксантогената целлюлозы с этими солями. Этот же процесс имеет место и при определении зрелости по хлораммониевому и электролитному числу.

При определении зрелости по соляному индексу небольшое количество вязкого раствора добавляется к растворам хлористого натрия различной концентрации. Отмечается та концентрация NaCl, при которой начинается застудневание вязкого раствора (определяется по помутнению раствора соли — появлению облачка из хлопьев). Этот метод используется только для растворов ксантогената целлюлозы сравнительно высокой степени этерификации (так называемых молодых вязких растворов). Для растворов, поступающих на формование, метод недостаточно чувствителен, и в этих случаях зрелость определяется обычно по хлораммониевому числу.

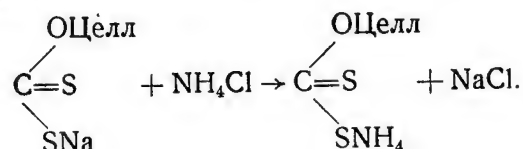
При определении хлораммониевого числа к 20 г вязкого раствора, разбавленного 30 мл воды, прибавляют постепенно 10%-ный раствор NH_4Cl до начала застудневания раствора. Число миллилитров этого раствора, добавленного до полного застудневания, характеризует зрелость вязкого раствора. Чем меньше устойчивость вязкого раствора, тем больше его зрелость, тем меньше раствора хлористого аммония требуется прибавить для того, чтобы началось застудневание раствора.

При добавлении раствора хлористого аммония к вязкому раствору происходит обменная реакция NH_4Cl с NaOH:



Благодаря связыванию NaOH растворимость ксантогената целлюлозы снижается и тем самым облегчается застудневание раствора.

Хлористый аммоний может реагировать также и с ксантогенатом целлюлозы:



Образующийся в результате обменной реакции ксантогенат аммония менее устойчив, чем ксантогенат натрия, и поэтому гидролизует быстрее.

Указанные обстоятельства делают метод определения зрелости вязкого раствора по хлораммониевому числу недостаточно точным, что необходимо учитывать при применении этого метода. При одной и той же степени этерификации ксантогената количество добавляемого раствора хлористого аммония будет значительно изменяться при изменении концентрации ксантогената целлюлозы в растворе. При повышении концентрации ксантогената целлюлозы в вязком растворе зрелость раствора, определенная по хлораммо-

ниевому числу, повышается. Так, например, если при $\gamma=35$ зрелость вязкого раствора, содержащего 7% α -целлюлозы, составляет 18,5, то при повышении содержания α -целлюлозы в растворе до 13,5% и сохранении содержания щелочи без изменения хлораммониевое число понижается до 7,8.

Не менее существенное значение имеет содержание щелочи в вязком растворе. При одной и той же концентрации ксантогената в прядильном растворе и одинаковой степени этерификации ксантогената зрелость, определенная по хлораммониевому числу, тем выше, чем ниже содержание NaOH в растворе. Так, например, при понижении содержания NaOH в растворе с 6,5 до 4,5% хлораммониевое число вязкого раствора понижается с 9,5 до 5,1.

При получении ксантогената целлюлозы обработкой щелочной целлюлозы различным количеством CS_2 и последующем его растворении получают вязкие растворы одинаковой зрелости (определяемой по хлораммониевому числу) при различной γ ксантогената (см. табл. 53 [21]).

Т а б л и ц а 53
Влияние количества CS_2 при ксантогенировании на значение γ и зрелость вязкого раствора

Количество CS_2 при ксантогенировании в % от веса целлюлозы	Значение γ ксантогената в растворе	Зрелость вязкого раствора по NH_4Cl в м.д
35	44,0	6,4
25	30,0	6,4
20	25,9	6,5

Как видно из данных табл. 53, в зависимости от γ исходного ксантогената и содержания в вязком растворе третиокарбонатов при одинаковой зрелости этих растворов в них могут находиться ксантогенаты целлюлозы различной γ .

Зрелость вязкого раствора, определяемая по хлораммониевому числу *, зависит не только от степени этерификации ксантогената, но и от состава вязкого раствора. Эти данные необходимо учитывать при сопоставлении результатов, получаемых при определении зрелости вязких растворов различного состава и при разработке условий формования волокна из вязких растворов с повышенным содержанием ксантогената или с пониженным содержанием щелочи.

Для характеристики зрелости вязких растворов предложен также метод определения так называемого электролитного числа.

* Для повышения точности результатов при определении хлораммониевого числа предложена [22] новая модификация этой методики. Определяется величина крутящего момента при перемешивании раствора. Эта величина меняется в зависимости от вязкости (структуры) вязкого раствора, к которому постепенно добавляется по каплям 10%-ный раствор NH_4Cl . Прибор работает автоматически и используется для производственного контроля.

Этот метод в принципе аналогичен методам определения хлораммониевого числа и соляного числа, но отличается от них условиями проведения.

При определении электролитного числа 2 г исследуемого вискозного раствора размешиваются с 10 мл 18%-ного раствора мочевины (а не с водой, как при определении хлораммониевого числа) и затем разбавленный раствор титруется раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации. Для титрования предварительно готовят девять растворов с различной концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — от 12 до 20%. Каждый раствор отличается по концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1% и содержит 150 г/л мочевины. Титрование проводится так же, как при определении хлораммониевого числа, т. е. до начала застудневания раствора при непрерывном перемешивании его. Для титрования должно расходоваться 15—25 мл раствора сульфата аммония, поэтому в зависимости от зрелости применяют растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации.

Электролитным числом называется число граммов сернокислого аммония, необходимого для застудневания 100 мл вискозного раствора. Так как расход $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в граммах при титровании незначителен, то при вычислении электролитного числа эта величина умножается на 10. Чем больше зрелость вискозного раствора, тем меньше электролитное число. Для вискозных растворов со зрелостью 10—11 (по NH_4Cl) значение электролитного числа составляет 75—85.

Преимуществом использования электролитного числа сравнительно с хлораммониевым является возможность определения зрелости любых вискозных растворов — от «молодых» (непосредственно из растворителя) до зрелых вискозных растворов.

По данным Н. А. Пономаревой и К. П. Федоровой [23], между величинами зрелости по электролитному числу и по другим методам существует определенная зависимость.

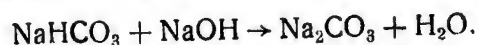
Ниже приведены данные определения зрелости вискозных растворов по различным методам:

Соляной индекс	7	6	6	—	—	4	—	—	—
Хлораммониевое число	—	—	—	18,6	16	11,7	8,4	7,2	6,2
Электролитное	128	110	103	92	90	82	78	74,2	63,4

Следовательно, для вискозных растворов различной зрелости соотношение между электролитным и хлораммониевым числами изменяется в широких пределах.

Н. В. Михайлов, В. И. Майборода и В. А. Каргин [24] предложили новый метод определения зрелости вискозных растворов — путем титрования раствором бикарбоната натрия вместо раствора хлористого аммония.

В отличие от хлористого аммония, реагирующего как с ксантогенатом целлюлозы, так и со свободным NaOH , находящимся в вискозном растворе, бикарбонат реагирует только с NaOH :



Это делает результаты определения зрелости вязкого раствора более точными. Для определения применяются 6,5 %-ные растворы NaHCO_3 . Техника определения та же, что и при определении хлораммониевого числа.

Основные параметры процесса созревания

Основными параметрами, определяющими условия созревания и свойства вязких растворов, являются: 1) время созревания, 2) температура созревания, 3) состав вязкого раствора, 4) содержание различных добавок в вязком растворе.

Время созревания. Время созревания определяется в основном зрелостью вязкого раствора, поступающего на формование, и временем, требующимся для фильтрации и удаления воздуха из прядильных растворов.

Скорость химических и, соответственно, физико-химических процессов при созревании не является постоянной. В начальной стадии процесс созревания протекает с большей скоростью. Этот факт, по-видимому, может объясняться различной скоростью отщепления тиокарбоновых групп от первичных и вторичных ОН-групп в молекуле ксантогената, аналогично тому, как это имеет место при омылении других эфиров целлюлозы (например, при постепенном омылении триацетилцеллюлозы).

При существующем технологическом и аппаратном оформлении процессов фильтрации и удаления воздуха и значении зрелости вязкого раствора, поступающего на формование, 10—12 мл (по NH_4Cl) продолжительность созревания составляет 35—45 час. Такое длительное время созревания нерационально, так как это приводит к значительному увеличению продолжительности производственного цикла, площади производственных цехов и количества требующейся аппаратуры. В то время как все другие стадии процесса получения вязкого раствора (вплоть до процесса растворения) были, как указывалось выше, за последние годы значительно интенсифицированы путем изменения технологических параметров или аппаратного оформления процесса, продолжительность созревания за последние 15—20 лет почти не изменилась. В химическом корпусе современного завода вязкого волокна вязкий погреб (помещение, где происходит созревание вязкого раствора, фильтрация и удаление воздуха) занимает до 15—20 % общей кубатуры цеха (при получении вискозы в аппаратах ВА — до 35 % от общей кубатуры цеха), а продолжительность пребывания раствора в вязком погребе составляет около 60—70 % от общего времени всех обработок в химическом цехе.

Для интенсификации процесса созревания необходимо: 1) повысить скорость химических и физико-химических процессов, протекающих при созревании (с целью ускорения получения раствора необходимой зрелости); 2) повысить скорость фильтрации вискозы и удаления из нее воздуха.

Первая задача не представляет больших затруднений. Для ее решения имеется ряд возможностей (повышение температуры созревания, понижение содержания щелочи в вязком растворе и т. д.). Однако быстрое проведение этих процессов не всегда может быть рекомендовано, так как при этом трудно сохранить постоянную зрелость раствора, поступающего на формование, что является одним из основных условий получения высококачественного волокна.

Значительно труднее осуществить интенсификацию процесса фильтрации прядильного раствора. Продолжительность этой операции и определяет общее время созревания. О мероприятиях, предложенных для решения этой задачи, см. ниже (стр. 356).

Сокращение продолжительности созревания в 1,5—2 раза вполне осуществимо, и интенсификация этой последней стадии технологического процесса получения прядильного вязкого раствора должна быть осуществлена в ближайшие годы.

Температура созревания. При повышении температуры созревания повышается скорость химических и физико-химических процессов и тем самым сокращается время созревания. Влияние температуры созревания на физико-химические свойства вязкого раствора схематически показано на рис. 89.

Обычно принимают, что повышение температуры вязкого раствора на 1° при прочих равных условиях уменьшает время созревания на 8—10 час.

Процесс созревания должен осуществляться при постоянной температуре (14 — 16°). Для выдерживания такой температуры, что представляет определенные затруднения, особенно в летнее время, аппаратура, в которой проводится созревание раствора (вязкозные баки), устанавливается в подвальной этаже (так называемом вязкозном погребе), в помещении, не имеющем окон. Подобный метод темпериования недостаточно целесообразен, так как в больших баках, в которых находится вязкий раствор, при отсутствии перемешивания температура различных слоев раствора может быть различна (вязкий раствор, поступающий из растворителя, имеет температуру 10° и нагревается в смесителе до 14°).

Более целесообразно проводить темпирование вязкого раствора в отдельных баках, имеющих двойные стенки и мешалки для перемешивания раствора. Этот вариант проведения процесса созревания представляет существенный интерес в отношении удешевления строительства (отпадает необходимость в больших подвальных помещениях), уменьшения расхода холода и повышения равномерности вязкого раствора.

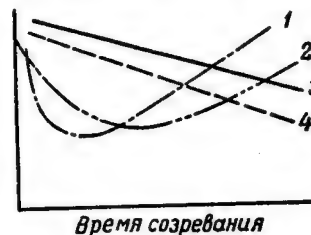


Рис. 89. Влияние температуры созревания на физико-химические свойства вязкого раствора:

1 — вязкость (созревание при 20°); 2 — вязкость (созревание при 14°); 3 — зрелость по NH_4C (созревание при 14°); 4 — зрелость по NH_4C (созревание при 20°).

Состав вязкого раствора. Изменение концентрации основных компонентов прядильного раствора (ксантогената целлюлозы и щелочи) значительно влияет на скорость созревания и свойства вязких растворов.

При повышении концентрации ксантогената целлюлозы в растворе скорость химических процессов (гидролиз ксантогената) понижается, в то время как физико-химические процессы (повышение зрелости) протекают более интенсивно. Это объясняется тем, что возможность агрегации частично десольватированных частиц тем больше, чем выше концентрация полимера в растворе. Влияние концентрации ксантогената целлюлозы в вязком растворе на ско-



Рис. 90. Изменение состава ксантогената в процессе созревания вязкого раствора в зависимости от концентрации NaOH в растворе:

1 — 6,5% NaOH; 2 — 5,5% NaOH

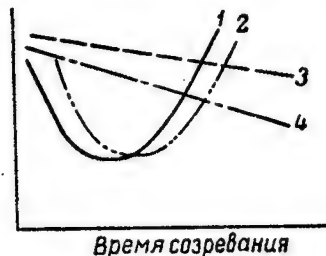


Рис. 91. Изменение физико-химических свойств вязкого раствора в зависимости от концентрации NaOH в растворе:

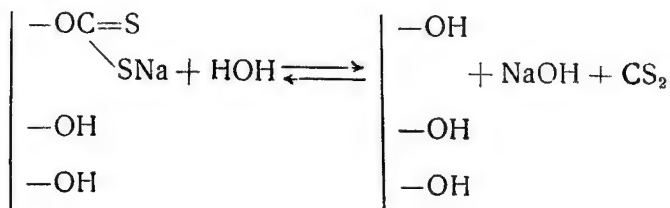
1 — вязкость при содержании 5,5% NaOH; 2 — вязкость при содержании 6,5% NaOH; 3 — зрелость при содержании 6,5% NaOH; 4 — зрелость при содержании 5,5% NaOH

рость процесса созревания является одним из немногих примеров, когда увеличение скорости физико-химических процессов созревания не является прямым следствием повышения скорости гидролиза ксантогената.

При повышении содержания NaOH в вязком растворе до определенного предела скорость созревания понижается и устойчивость раствора соответственно повышается.

Влияние концентрации NaOH на свойства вязкого раствора схематически показано на рис. 90 и 91.

Понижение скорости созревания при увеличении концентрации NaOH в растворе (до определенного предела) объясняется в основном замедлением гидролиза ксантогената. Этот процесс, протекающий по схеме:



является обратимым. Следовательно, увеличение концентрации NaOH сдвигает по закону действия масс реакцию в обратную сторону. Однако увеличение концентрации NaOH выше определенного предела может понизить химическую устойчивость ксантогената целлюлозы, находящегося в растворе, так как ксантогенат целлюлозы, так же как и любой сложный эфир, омыляется концентрированным раствором щелочи. Повышение концентрации NaOH в вязком растворе влияет и на физико-химические свойства раствора*.

Максимальная устойчивость вязкого раствора достигается при содержании в нем 7—8% NaOH. Под устойчивостью понимается время, требующееся для самопроизвольного застудневания раствора.

Таким образом, при исследовании влияния содержания NaOH в вязком растворе на устойчивость раствора необходимо учитывать как стабилизирующее действие свободного едкого натра (замедление гидролиза), так и его дестабилизирующее действие (дегидратация ксантогената, возможность омыления ксантогената в щелочной среде). В зависимости от конкретных условий (концентрация NaOH и ксантогената, температура, наличие примесей) каждый из этих факторов может иметь большее или меньшее значение. Поэтому влияние содержания NaOH в вязком растворе необходимо также рассматривать как суммарное влияние различных факторов, действующих в противоположных направлениях.

Омолаживание вязкого раствора. Сущность этого процесса заключается в понижении зрелости вязкого раствора путем добавления в него небольших количеств сероуглерода. При этом происходит дополнительная этерификация ксантогената целлюлозы в растворе и в результате сольватации вновь образовавшихся эфирных групп понижается степень структурирования раствора (уменьшается вязкость) и увеличивается устойчивость по отношению к действию электролитов (понижается зрелость раствора). Следовательно, добавляя сероуглерод в вязкий раствор, можно не только замедлить на некоторое время процесс созревания, но и направить основные химические и физико-химические процессы, протекающие при созревании, в обратную сторону. Однако получаемые «омоложенные» вязкие растворы менее устойчивы, чем нормальные прядильные растворы. Как показали А. И. Меос и А. С. Шпитальный [25], по окончании дополнительной этерификации ксантогената снова начинается гидролиз, причем гидролиз «омоложенных» вязких растворов протекает в одних и тех же условиях значительно быстрее, чем гидролиз обычных вязких растворов.

Это объясняется следующим:

1. Сероуглерод, добавленный в вязкий раствор, реагирует не только с гидроксильными группами ксантогената, но и с едким

* Основное влияние на скорость созревания оказывает содержание в растворе свободного NaOH, а не общая щелочность, определяемая титрованием вязких растворов кислотой.

натром, находящимся в растворе. В результате образования тиокарбонатов количество свободного едкого натра в растворе уменьшается, а это вызывает понижение устойчивости раствора.

2. Образование тиокарбонатов вызывает дополнительное понижение устойчивости раствора. Следовательно, повышение количества сероуглерода, применяемого для ксантогенирования, или добавление его в небольших количествах в вязкий раствор повышает устойчивость вязких растворов вследствие повышения степени этерификации ксантогената и связанного с этим повышения степени его сольватации, но одновременно оказывает и дестабилизирующее влияние (уменьшение количества свободного NaOH и увеличение количества солей в растворе в результате взаимодействия CS_2 и NaOH). Влияние добавления небольших количеств сероуглерода в вязкий раствор на процесс созревания также необходимо рассматривать как суммарный результат действия различных факторов, влияющих в противоположных направлениях.

Содержание добавок в вязком растворе. Скорость созревания зависит также от содержания различных добавок, которые могут повышать или понижать скорость химических и физико-химических процессов, а тем самым изменять устойчивость вязкого раствора. Все добавки к вязкому раствору, рекомендуемые в патентах или в исследовательских работах, могут быть разделены на две группы: а) вещества, которые замедляют процесс созревания, в частности замедляют скорость химических реакций, и б) вещества, значительно ускоряющие химические процессы при созревании.

Замедление химических процессов при созревании вязкого раствора происходит в присутствии восстановителей, в частности сульфита и гидросульфита. О причине стабилизирующего действия этих компонентов указывалось выше.

Ускорение химических процессов при созревании имеет место, как показал Маттес [13], при добавлении к вязкому раствору небольших количеств одноатомных и особенно многоатомных спиртов. Этот интересный и на первый взгляд неожиданный факт можно объяснить, исходя из приведенного выше предположения о наличии динамического равновесия (омыление ксантогената и его последующая этерификация) в процессе созревания. Выделяющийся в процессе гидролиза ксантогената CS_2 в присутствии низкомолекулярных спиртов, особенно многоатомных, содержащих вторичные OH-группы, реагирует в первую очередь с этими спиртами, а не с OH-группами макромолекул целлюлозы. Поэтому обратный процесс дополнительной этерификации ксантогенатов целлюлозы при созревании в данном случае не имеет места и суммарная степень этерификации ксантогената будет ниже, чем при созревании в отсутствие спиртов. По-видимому, аналогичными причинами объясняется известный факт ускорения созревания вязкого раствора в присутствии гемицеллюлоз и замедления химических процессов при созревании растворов ксантогената, полученного из хлопковой целлюлозы.

Ускорение процесса омыления ксантогената целлюлозы имеет место и при добавлении в вязкий раствор Na_2S . Так, например, при добавлении 1% Na_2S (от веса раствора) скорость омыления ксантогената повышается в 2 раза [26]. Этот факт объясняется увеличением скорости окислительных процессов в вязком растворе в присутствии Na_2S , являющегося, как указывалось выше, передатчиком кислорода.

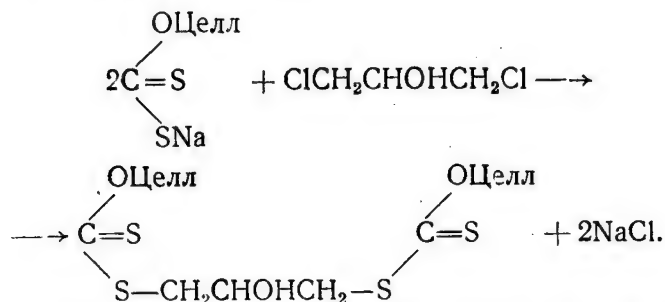
Вещества, добавление которых вызывает при созревании ускорение физико-химических (но не химических) процессов, можно разделить на две группы:

1. Сильные электролиты, добавка которых повышает вязкость и зрелость вязкого раствора. Механизм действия этих соединений заключается в основном в десольватации растворенных макромолекул ксантогената. Однако в отдельных случаях имеет место специфическое действие электролитов. Так, например, понижение устойчивости вязкого раствора при добавлении Na_2CS_3 происходит более интенсивно, чем при добавлении эквимольных количеств Na_2SO_4 и NaCl . Этот факт объясняется, по-видимому, химическими реакциями, протекающими в вязком растворе при добавлении Na_2CS_3 .

По данным Н. В. Михайлова, В. И. Майборода и В. А. Каргина [24], добавление в вязкий раствор значительных количеств нейтральных солей (Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3) — до 250—500% от веса целлюлозы — не вызывает значительного изменения вязкости или устойчивости вязкого раствора.

2. Вещества, взаимодействующие с молекулами ксантогената, находящимися в растворе. Добавление их к вязкому раствору снижает физико-химическую устойчивость этого раствора.

Типичным примером подобного рода веществ является дихлоргидрин глицерина, реагирующий с ксантогенатом целлюлозы по схеме:



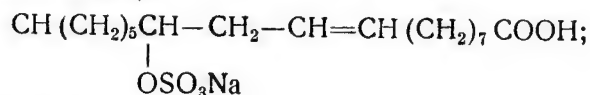
3. А. Роговин и М. Я. Иоффе [27] показали, что в результате этой реакции происходит образование трехмерных структур и степень структурирования вязкого раствора резко повышается. В этом случае застудневание раствора происходит не в результате изменения степени этерификации ксантогената или десольватирующего действия солей, а является следствием агрегации растворенных частиц с образованием трехмерных структур.

Аналогичная реакция имеет место, по-видимому, и при добавлении других полифункциональных соединений, резко понижающих устойчивость раствора (формальдегид, гидрохинон, резорцин и другие многоатомные фенолы).

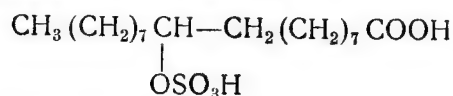
Особое место среди различных добавок к вязкому раствору занимают поверхностноактивные вещества, вводимые в вязкий раствор в процессе растворения ксантогената целлюлозы или на одной из предыдущих стадий технологического процесса. Введение в вязкий раствор разнообразных поверхностноактивных веществ являлось и является содержанием многочисленных патентов, однако систематических исследований влияния этих добавок на отдельных стадиях процесса получения вязкого раствора в литературе не имелось.

В последнее время опубликованы детальные исследования Элльда и его сотрудников [28], посвященные изучению этого вопроса и представляющие значительный интерес. Указанные исследователи изучали влияние добавления различных анионоактивных (жирные кислоты, сульфированные масла) и катионоактивных веществ (четвертичные аммониевые основания и др.). Для исследования были взяты следующие классы поверхностноактивных веществ:

а) сульфированные масла низкой степени замещения (типа ализаринового масла):

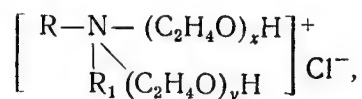


б) натриевые соли высокосульфированных жирных кислот (типа так называемого престабитоля):



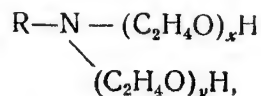
как в чистом виде, так и в присутствии веществ, повышающих их растворимость в 18—23%-ном растворе NaOH;

в) соли оксиэтилированных четвертичных аммониевых оснований:



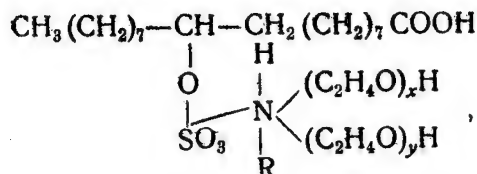
где R — алкильный радикал, равный C₁₂, R₁ = C₃ ÷ C₆, x + y = 6 ÷ 7;

г) оксиэтилированные жирные амины:



где R = C₁₂, x + y = 12 ÷ 20;

д) оксигетилированные соли аминов и сульфированных жирных кислот *:



где $x+y=20$;

е) оксигетилированные жирные спирты:



где $n = 25 \div 30$.

Поверхностноактивные вещества всех указанных типов растворимы как в 8%-ном растворе NaOH, так и в вязком растворе.

Результаты, полученные Элдом, дают возможность сделать два общих вывода, которые необходимо учитывать при определении целесообразности применения поверхностноактивных веществ в производстве вязкого волокна. Эти выводы можно сформулировать следующим образом:

1. Влияние поверхностноактивных веществ различных классов на отдельных стадиях технологического процесса различно и зависит от химического состава этих веществ. Изменение поверхностного натяжения раствора — слишком общий и далеко не достаточный критерий для характеристики влияния указанных соединений на отдельных стадиях технологического процесса вязкого производства.

2. Влияние добавления поверхностноактивных веществ одного и того же химического состава в ряде случаев зависит от того, на какой стадии процесса и в каких количествах вводится этот реагент. Так, например, добавление одних и тех же анионоактивных веществ оказывает совершенно различное влияние на фильтруемость вязких растворов в зависимости от того, добавлены они в процессе мерсеризации целлюлозы или после окончания растворения ксантогената.

Влияние введения поверхностноактивных веществ на отдельных стадиях технологического процесса производства вязкого волокна выражается в следующем:

1. Снижается поверхностное натяжение растворов, что имеет существенное значение для повышения равномерности процесса мерсеризации и ускорения растворения ксантогената. Наиболее значительно (в 5—6 раз) поверхностное натяжение раствора снижается при добавлении небольших количеств (0,4—0,5 г/л) солей оксигетилированных четвертичных оснований. Имеются данные [29].

* Эти соединения представляют собой комбинацию катионоактивных веществ (типа «г») и анионоактивных веществ (типа «б»). В щелочной среде они анионоактивны, а в кислой — катионоактивны.

что добавление 1,5% этих реагентов (от веса целлюлозы) ускоряет в 2 раза растворение ксантогената.

2. Значительно повышается прозрачность вязких растворов благодаря пептизации нерастворимых веществ, находящихся в растворе и влияющих на мутность раствора (железо, смолы, непольностью растворившиеся частицы ксантогената целлюлозы). Максимальное повышение прозрачности имеет место при добавлении небольших количеств поверхностноактивных веществ (0,5—1,0 г/л). При увеличении их количества до 3—6 г/л прозрачность раствора снижается, что объясняется ограниченной растворимостью этих соединений в вязком растворе.

3. Значительно повышается растворимость воздуха в вязком растворе, и тем самым увеличивается время, требующееся для удаления воздуха из раствора. Однако в присутствии поверхностноактивных веществ пенообразование значительно уменьшается.

4. Изменяется фильтруемость вязких растворов. Однако влияние поверхностноактивных веществ на фильтруемость вязких растворов неоднозначно. Введение любого из этих веществ после окончания растворения не улучшает фильтруемости растворов. Добавление при ксантогенировании 1—2 г (на 1 л раствора) натриевых солей сульфированных жирных кислот несколько улучшает фильтруемость растворов, а добавление оксигетилированных жирных спиртов, ограниченно растворяющихся в вязких растворах, ухудшает ее.

5. При добавлении большинства поверхностноактивных веществ значительно повышается прядимость вязких растворов (определяемая по длине струи раствора, вытекающей из капилляра). Так, при содержании в прядильном растворе 1 г/л поверхностноактивного вещества прядимость раствора повышается в 2—3 раза. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется при добавлении ализаринового масла или оксигетилированных солей аминов. На механические свойства получаемых волокон добавление поверхностноактивных веществ не влияет.

6. Резко изменяется засоряемость фильер. Так, например, добавление оксигетилированных жирных спиртов и аминов в 20—100 раз снижает засоряемость фильер. Однако анионоактивные вещества, например сульфированные масла, не только не снижают, но даже несколько повышают засоряемость фильер. Уменьшение засоряемости фильер при введении в раствор катионоактивных веществ, по данным Элльда [30], объясняется в основном уменьшением возможности выпадения из раствора нерастворимых солей цинка и смоляных кислот (в частности, абиетиновой кислоты), которые образуются в вязком растворе из смол, находящихся в вязкой целлюлозе. Поэтому, чем выше содержание $ZnSO_4$ в прядильной ванне, тем больше возможность образования этих солей и засорения отверстий фильер. Интересно отметить, что, по данным указанных исследователей, отверстия, расположенные по периферии фильеры, засоряются в значительно большей степени, чем отверстия, расположенные в центре фильеры.

3. ФИЛЬТРАЦИЯ ВИСКОЗНОГО РАСТВОРА И УДАЛЕНИЕ ИЗ НЕГО ВОЗДУХА

Фильтрация

Основные операции при фильтрации и удалении воздуха из вязких растворов, их аппаратное и технологическое оформление в целом аналогичны условиям подготовки к формированию других прядильных растворов. Поэтому мы ограничимся кратким изложением особенностей проведения основных операций, применяемых при подготовке вязких растворов к формированию.

1. Перед фильтрацией отдельные партии вязких растворов подвергаются смешиванию в так называемых смесителях — специальных баках, снабженных мешалками. Емкость смесителя 30—70 м³. Температура в смесителе 12—15°. Для улучшения фильтруемости раствора целесообразно установить у смесителей растиратели.

2. Фильтруемость вязкого раствора, так же как и других прядильных растворов, является одним из основных показателей качества прядильного раствора, характеризующим как реакционную способность целлюлозы, так и стандартность и правильность проведения отдельных стадий технологического процесса.

При плохой фильтруемости вязкого раствора нормальная его переработка крайне затруднительна или вообще невозможна.

Для характеристики качества фильтрации рекомендуется определять так называемую замедляемость фильтрации вязкого раствора. Для этой цели берут 500 мл раствора и определяют время фильтрации 50 мл раствора в трех точках: а) от 50 до 100 мл; б) от 200 до 250 мл и в) от 450 до 500 мл.

Разницы в скорости фильтрации этих проб при хорошо отфильтрованном растворе не должно быть, или она должна составлять не больше 1—2 сек.

Для характеристики качества прядильного раствора и его фильтрующей способности целесообразно определять не только скорость фильтрации, но и количество раствора, проходящего через 1 м² фильтровального материала до его смены (особенно на первой фильтрации).

3. Так же как и другие прядильные растворы, вязкие растворы подвергаются последовательно двум-трем фильтрациям (четвертая фильтрация на прядильной машине). Фильтрация производится на рамных фильтрпрессах.

На некоторых заводах вязкого волокна для улучшения фильтруемости прядильных растворов и уменьшения сменяемости фильтровальных материалов проводится предварительная облегченная фильтрация раствора через слой байки и слой бязи (хлопин) при скорости 70—80 л/м² в час. Осуществление этого мероприятия достаточно обосновано.

4. Фильтрация вязкого раствора в настоящее время оформлена недостаточно рационально в аппаратном и технологическом отношении, что характеризуется: а) низкой скоростью фильтрации

и б) нерациональной системой подачи прядильного раствора на фильтрацию.

Скорость фильтрации вязкого раствора составляет в среднем 25—50 л/м² в час, что определяет необходимость установки большого числа фильтрпрессов и длительность процесса. Как правило, скорость первой фильтрации меньше, чем последующих, и составляет 20—30 л/м² в час. На второй фильтрации скорость прохождения раствора повышается до 50 л/м², а на третьей — даже до 70—80 л/м² в час. Ускорение фильтрации имеет особенно большое значение именно для вязкого раствора, так как продолжительность этого процесса, а также удаления воздуха из вязкого раствора определяет время его пребывания в вязком погребе.

При увеличении поверхности фильтрации (для этой цели плиты делаются с лучевыми бороздками, на которые кладется прочная редкая металлическая сетка, служащая подкладкой для фильтровального материала) и повышении давления скорость фильтрации может быть дополнительно увеличена.

Подача вязкого раствора на фильтрацию до настоящего времени производится в ряде случаев сжатым воздухом, что усложняет коммуникации в вязком погребе и ограничивает возможность повышения давления выше 4—5 ат. Невозможность создания более высоких давлений при этом методе подачи вязкого раствора значительно затрудняет применение высоковязких вязких растворов. Отказ от передачи прядильного раствора сжатым воздухом и переход на подачу раствора зубчатыми насосами при давлении 7—10 ат, как это применяется для большинства прядильных растворов, является вполне целесообразным и своевременным мероприятием, которое и реализовано на большинстве заводов. Однако и в этом случае целесообразно подавать раствор из бака в насос под давлением 1,5—2,0 ат. Для обеспечения равномерной фильтрации желательно устанавливать, как показал опыт работы Калининского комбината, один насос не больше чем на 4—6 фильтрпрессов.

5. Одним из методов интенсификации фильтрации вязкого раствора является понижение его вязкости перед фильтрацией подогревом, аналогично тому, как это осуществляется для других прядильных растворов. С этой целью вязкий раствор подогревают до 40—45° в специальных теплообменниках и затем, через фильтрпресс и аппарат, в котором происходит удаление воздуха из раствора, подают во вторую группу теплообменников, где быстро охлаждают до 14—16°. Проведенные опыты показали, что при подогреве скорость фильтрации повышается на 40—80 %. Однако этот метод интенсификации процесса фильтрации не получил широкого применения ввиду большого расхода холода на охлаждение нагретого вязкого раствора и усложнения аппаратного оформления процесса.

6. Одним из наиболее радикальных методов ускорения процесса фильтрации вязкого раствора является фильтрация через

кварцевый песок. Предварительные опыты показали, что в этом случае скорость фильтрации повышается в 6—10 раз. Разработка рационального аппаратного оформления этого метода — очень важная задача в общей проблеме ускорения фильтрации вязкого раствора.

7. При передаче прядильного раствора в вязком погребе и затем из погреба на прядильную машину особое внимание должно быть уделено расположению трубопроводов, по которым передается вязкий раствор. Так как в отличие от других прядильных растворов вязкий раствор при стоянии непрерывно изменяется и при длительном выдерживании может произойти застуднение раствора, то трубопровод должен быть сделан, по возможности, коротким, без поворотов под острыми или прямыми углами и особенно без тупиков, в которых может застаиваться вязкоза.

8. Принцип подбора фильтровального материала при фильтрации вязкого раствора тот же, что и при фильтрации других прядильных растворов. Для каждой следующей фильтрации фильтровальный материал должен быть плотнее, чем для предыдущей. Для второй и третьей фильтрации в качестве фильтровального материала применяется вата (400—600 г/м²). Расход фильтровальных материалов на 1 кг волокна составляет:

Тонких (шифон, маркизет)	0,004—0,007 м ²
Средних (бязь)	0,007—0,011 "
Толстых (байка, свансбой)	0,016—0,017 "
Ваты	0,0015—0,0025 кг

При фильтрации вязкого раствора целесообразно применение фильтровальных материалов из синтетических карбоцепных волокон (например, хлорина), вполне устойчивых к действию щелочи. При применении фильтровальных тканей из волокна хлорин расход ткани резко снижается и не превышает 0,001 м² на 1 кг волокна. Ткань из хлорина может повторно использоваться 50—100 раз, в то время как хлопчатобумажные ткани повторно используются для фильтрации не больше 5—6 раз.

При применении хлопчатобумажных фильтровальных материалов они обычно сменяются на первой фильтрации 1 раз в сутки, на второй — 1 раз в 6 суток, на третьей — 1 раз в 12 суток.

При смене фильтровальных материалов на фильтрпрессах с полотен стекает в поддоны, установленные под фильтрпрессами, большое количество раствора. Для уменьшения этих потерь на ряде заводов перед заменой фильтровальных материалов вязкий раствор на фильтре продувается сжатым воздухом и отсасывается в бачки, откуда он поступает в смеситель. Раствор, стекающий на поддоны, засасывается по трубе в бак объемом 5—6 м³, в котором создается вакуум, и затем из этого бака подается в смесители. При осуществлении этого мероприятия потери вязкозы при фильтрации уменьшаются в 5—8 раз.

9. Существующая система фильтрации, при которой после каждой фильтрации вязкий раствор поступает в промежуточный

бак, а затем из бака подается на следующую фильтрацию, не вполне целесообразна.

Большой интерес представляет, как уже указывалось, метод непрерывной фильтрации, при котором вязкий раствор проходит «ходом» три или четыре фильтрации. При работе по этой схеме прядельный раствор поступает из фильтрпресса в промежуточный бак (компенсатор), затем в зубчатый насос и после этого — в фильтрпресс следующей фильтрации. После поступления в прядельный бак раствор подается зубчатым насосом на прядельные машины, проходя в отдельных случаях через фильтрпресс четвертой фильтрации. Осуществление этого мероприятия имеет большое значение для решения общей проблемы интенсификации процесса фильтрации, сокращения размеров вязкого погребка и уменьшения числа баков.

Определенный интерес представляет реализованный на одном из комбинатов вязкого волокна централизованный зажим фильтрпрессов после смены фильтровального материала. Зажим пресса осуществляется гидравлическим методом — вода подается по трубам под давлением 150 ат. При таком методе зажима фильтрпресса условия труда рабочих на этой стадии процесса значительно облегчаются.

В последние годы в различных странах, особенно в Швеции и Норвегии, проведено большое число исследований, посвященных изучению фильтрации вязких прядельных растворов и влияния различных факторов на скорость этого процесса [31]. Как показали эти исследования, на полноту растворения ксантогената, чистоту прядельных растворов и, следовательно, на их фильтруемость влияет ряд факторов, основными из которых являются:

- а) условия проведения предварительных стадий технологического процесса (до получения прядельного раствора);
- б) условия растворения ксантогената целлюлозы;
- в) наличие примесей в вязком растворе.

Большое влияние оказывают также условия проведения процесса фильтрации.

Существенное влияние на фильтруемость вязких растворов оказывает качество исходной целлюлозы, в частности ее реакционная способность и содержание высокомолекулярных фракций.

Условия растворения ксантогената целлюлозы и состав вязкого раствора в значительной степени определяют полноту растворения ксантогената и фильтруемость получаемых растворов. Большое значение имеет и содержание NaOH в вязком растворе. Чем выше концентрация NaOH в растворе (при одной и той же концентрации ксантогената целлюлозы), тем полнее растворяется ксантогенат целлюлозы и тем лучше фильтруемость раствора. Так, например, по данным Фостерса [32], при повышении концентрации NaOH в растворе с 4 до 8% количество раствора, проходящего через одну и ту же поверхность фильтровальной ткани до ее закупоривания, увеличивается в 3 раза. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [33].

Влиянием концентрации щелочи в растворе на фильтруемость объясняется и установленный в ряде исследований факт резкого изменения фильтруемости раствора при изменении порядка добавления щелочи и воды в процессе растворения. Чем выше концентрация NaOH в начальной стадии процесса растворения, тем лучше фильтруемость получаемых растворов. Поэтому два вязких раствора одинакового состава, полученных растворением одного и того же ксантогената целлюлозы, могут обладать различной фильтруемостью в зависимости от условий добавления щелочи в процессе растворения.

Так, например, если в начальной стадии растворения ввести все требующееся количество щелочи и только 50% воды, т. е. применять в начальной стадии процесса более концентрированный раствор щелочи, а затем через определенное время после начала растворения добавить остальное количество воды, то фильтруемость раствора будет значительно выше, чем в том случае, когда сразу вводят все требующееся количество воды и щелочи [34].

Влияние условий введения добавок при растворении ксантогената на фильтруемость вязких растворов необходимо учитывать при разработке мероприятий по улучшению фильтруемости этих растворов.

Большое влияние на повышение растворимости ксантогената и улучшение фильтруемости растворов имеет снижение температуры растворения. Это одно из наиболее эффективных и легко осуществимых мероприятий, которое целесообразно использовать в указанных целях.

Из примесей, которые могут содержаться в вязком растворе, более всего ухудшают фильтруемость растворов окислы и гидроокись железа. Так, например, при содержании в вязком растворе 0,03% железа скорость фильтрации снижается в 7—8 раз [35], причем закупоривание отверстий фильтровальной ткани происходит значительно быстрее.

Ухудшение фильтруемости вязкого раствора имеет место и при наличии в растворе кремнекислоты и солей кальция. Основное количество кальция, находящегося в вязком растворе, связано карбоксильными группами макромолекул целлюлозы или гемицеллюлоз. Кальциевые соли этих кислот не растворяются и поэтому оседают в порах фильтровальных тканей, закупоривая их [36]. Влияние гемицеллюлоз на фильтруемость вязких растворов выявляется в различной степени, в зависимости от того, находятся гемицеллюлозы в мерсеризационной щелочи или в щелочи, применяемой для растворения. Имеются данные [37], что увеличение содержания гемицеллюлоз в щелочи, применяемой для растворения, не влияет на фильтруемость вязких растворов, в то время как увеличение содержания гемицеллюлоз в мерсеризационной щелочи с 10 до 30 г/л, при прочих равных условиях, снижает фильтруемость раствора в 2 раза. Это объясняется, по-видимому, тем, что низкомолекулярные полисахариды, частично адсорбированные целлюлозой, ксантогенируются быстрее, чем цел-

люлоза, и тем самым понижают степень этерификации получаемого ксантогената целлюлозы и ухудшают его растворимость.

Ухудшение фильтруемости раствора имеет место и при добавлении в раствор TiO_2 (очень большое влияние на фильтруемость оказывает степень дисперсности TiO_2), а также при наличии небольших количеств нерастворившихся волокон, закупоривающих поры фильтровального материала. Так, например, при наличии в растворе 0,06 % нерастворенных волокон (от веса раствора) фильтруемость раствора снижается в 2—3 раза.

Существенное влияние на скорость фильтрации оказывает также содержание воздуха в прядильном растворе.

В отсутствие воздуха в растворе, при прочих равных условиях, процесс фильтрации значительно ускоряется. Поэтому иногда рекомендуют проводить обезвоздушивание раствора перед первой фильтрацией.

Для более детальной характеристики качества вязкозных растворов рекомендуется [29] проводить следующие дополнительные определения:

а) определение числа геликов (набухших комочков) в прядильном растворе; в последнее время этот метод значительно усовершенствован, причем можно определять не только число геликов в исследуемом растворе, но и их размеры;

б) определение остатка на фильтре после дополнительной фильтрации уже отфильтрованного и подготовленного к формированию вязкозного раствора через очень плотную фильтровальную ткань.

Удаление воздуха

Удаление воздуха из вязкозного раствора осуществляется обычно так же, как и для других прядильных растворов, выдерживанием раствора в баках под вакуумом в течение продолжительного времени. При высоте слоя прядильного раствора 1,5—2 м, температуре 15° и вязкости раствора 35—50 сек. время, необходимое для удаления пузырьков воздуха из раствора, составляет 20—24 час. При снижении времени эвакуации, по данным К. Е. Перепелкина и А. И. Меоса [38], значительно увеличивается засоряемость фильера при формировании волокна.

Значительное ускорение удаления воздуха из раствора может быть достигнуто подогревом прядильного раствора перед эвакуацией до 50—60°. При работе по этому методу вязкозный раствор после первой фильтрации с температурой 14—16° пропускается между пластинами в аппарате типа фильтерпресса, в котором раствор нагревается до 54—60° водой, циркулирующей внутри полых пластин. Нагретый раствор попадает в бак, в котором создается разрежение в 600 мм рт. ст. При таком вакууме при 54—60° вода, находящаяся в вязкозном прядильном растворе, закипает, и удаление пузырьков воздуха из раствора происходит в течение 10—15 мин. Пары воды и пузырьки воздуха отсасываются из раствора вакуум-насосом. После удаления воздуха вязкозный рас-

твор забирается из бака зубчатым насосом и поступает в аппарат такой же конструкции, в котором производится охлаждение раствором раствора с 54—60 до 14—16°. Охлажденный раствор поступает на вторую и третью фильтрации и затем непосредственно на прядильную машину. При таком кратковременном нагреве изменение зрелости вязкого раствора очень незначительно.

Значительное ускорение процесса достигается также при проведении его в тонком слое под вакуумом при непрерывном протекании вязкого раствора. Этот вариант интенсификации удаления воздуха из вязкого раствора, осуществленный в последнее время на ряде заводов, является наиболее перспективным.

При работе по такому способу вязкий раствор, поступающий в аппарат для непрерывного обезвоздушивания, подогревается до 50—60°, затем он стекает тонким слоем по стенкам бачка. В этих условиях воздух и свободный CS_2 быстро выделяются из раствора, вязкий раствор стекает по барометрической трубе в бачок с мешалкой и затем поступает на прядильную машину.

Кроме значительного ускорения процесса, при таком методе в бачке не остается остатков раствора, что дополнительно повышает равномерность раствора и получаемого волокна.

Для полного удаления пузырьков воздуха из раствора (обязательное и необходимое условие обеспечения нормального процесса формования) целесообразно после третьей фильтрации дополнительно выдерживать прядильный раствор в горизонтальном баке в течение 10—12 час. (при высоте слоя раствора в баке 1 м).

Удаление воздуха ускоряется и при добавлении в раствор небольших количеств веществ, снижающих поверхностное натяжение раствора, например высокомолекулярных спиртов. Существенное влияние оказывает характер применяемого спирта [39]. Максимальное ускорение удаления воздуха из прядильного раствора имеет место при добавлении 0,05 % (от веса раствора) жирного спирта $C_6—C_8$.

При переключении рабочих вязких баков требуется следить за тем, чтобы крупные пузырьки воздуха не попадали в вязкий трубопровод. Если воздух попадает в вязкий трубопровод, питающий прядильные машины, то процесс формования волокна может нарушиться.

Чтобы избежать попадания воздуха в трубопровод, по которому прядильный раствор поступает к прядильным машинам, иногда оставляют некоторое количество раствора в баках в момент

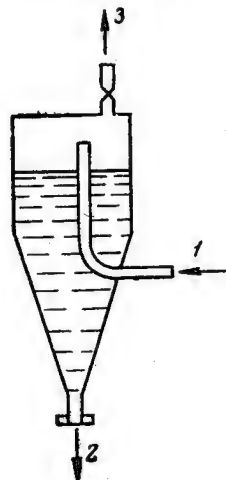


Рис. 92. Ловушка для воздуха (бачок Арановича):

1 — поступление вязкого раствора; 2 — выход вязкого раствора; 3 — выход воздуха

переключения. Этот раствор практически не перемешивается с новой партией вязкого раствора при заполнении баков, при стоянии раствора происходит дополнительное его созревание, и, как показали опыты, он может даже превратиться в студень.

Чтобы выдавливать раствор из рабочих вязких баков до конца, В. А. Арановичем было предложено устанавливать специальный бачок-уловитель воздуха (рис. 92). Этот бачок устанавливают на пути движения раствора из вязких баков на прядильные машины. Раствор в бачок подают сверху таким образом, что при стекании его тонким слоем вниз по стенкам из него удаляются крупные, случайно попавшие пузырьки воздуха.

Выходящий из бачка Арановича прядильный раствор поступает в трубопровод и направляется на прядильную машину. Воздух необходимо периодически выпускать из бачка.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, М. Д. Шляховер, ПОХ, 3, 285 (1936).
2. G. Tait, R. Vetter, I. Swanson, P. Debye, J. Pol. Sci., 7, № 2—3, 211 (1951).
3. С. П. Папков, П. Лысков, ПОХ, 6, 108 (1939).
4. Davidson, J. Text. Inst. № 27, 112 (1936); № 2, 27 (1937).
5. Н. И. Никитин, Т. И. Руднева, ДАН, 38, 240 (1940).
6. Н. И. Никитин, Е. А. Абрамова, ЖОХ, 29, 253 (1956).
7. З. А. Роговин, Ф. М. Рожанская, ПОХ, 5, 677 (1938).
8. H. Klage, Faserforsch. u. Textiltechnik, 7, № 5, 200 (1956).
9. Р. С. Нейман, В. А. Каргин, Обмен техническим опытом, Искусственное волокно, сб. 3, Гизлегпром, 1952, стр. 12.
10. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, ЖПХ, 29, 97 (1956).
11. Е. М. Могилевский, Н. Я. Алехин, Ф. И. Лаврушин, Р. А. Хургина, Б. М. Лотарев, М. А. Гинзберг, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, Гизлегпром, 1955, стр. 43.
12. W. Mattheas, Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, № 9, 398 (1955).
13. A. Matthes, Faserforsch. u. Textiltechnik, 4, 127 (1952); русск. перевод см. сб. «Химия и технология искусственных волокон», ИЛ, 1955, стр. 42—69.
14. А. Серков, А. Пакшвер, Е. Могилевский, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, Гизлегпром, 1955, стр. 68.
15. С. Н. Данилов, Н. М. Град, А. Ф. Воробьева, ЖОХ, 19, 1257 (1949); С. Н. Данилов, Н. М. Град, В. О. Клесман, ЖОХ, 19, 625 (1949); С. Н. Данилов, Н. М. Град, Е. И. Гинце, ЖОХ, 19, 821 (1949).
16. B. Philipp, Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, № 11, 509 (1955).
17. E. Treiber, W. Lang, E. Mader, Holzforschung, 8, 497 (1954).
18. I. Schurz, Holzforschung, 10, № 1, 1 (1956).
19. I. Schurz, Das Papier, 9, № 3—4, 45 (1955).
20. Bredeé, De-Booys, Koll. Z., 96, 24 (1941).
21. З. А. Роговин, Н. В. Шулятикова, Л. А. Городецкая, «Текстильная промышленность», № 7, 20 (1956).
22. H. Voening, M. Beniers, Mell. Textilber., 35, № 10, 1119 (1954).
23. Н. А. Пономарева, К. П. Федорова, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 1, Гизлегпром, 1951, стр. 52.
24. Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, В. А. Каргин, «Коллоидный журнал», № 1, 57 (1952).
25. А. И. Меос, А. С. Шпитальный, «Искусственное волокно», № 5—6, 5 (1932).
26. I. Kagawa, H. Kobayashi, J. Pol. Sci., 7, № 4, 421 (1951).
27. З. А. Роговин, М. Я. Иоффе, ЖПХ, 12, 269 (1939).

28. E. Elöd, K. Götze, H. Rauch, Reyon, Zellwolle, № 5, 321; № 9, 626; № 10, 681; № 11, 751; № 12, 818 (1955).
29. Schurz, Holzforschung, 10, № 1, 1 (1956).
30. E. Elöd, K. Götze, H. Rauch, Reyon, Zellwolle, № 11, 751 (1955).
31. З. А. Роговин, ст. в сб. «Химия и технология искусственных волокон», ИЛ, 1955, стр. 23—29.
32. H. Vosters, Svensk Pappers Tidning, 54, 539 (1951).
33. P. Nikolaycen, W. Berg, Norg. Skojinindustr., 4, 219 (1950).
34. O. Samuelson, H. Jensen, Svensk Pappers Tidning, 55, 24, 133 (1952).
35. P. Herrent, A. Lude, G. Inoff, Svensk Pappers Tidning, 54, 34, 133 (1951).
36. T. Kleinert, Text. Rundschau, 7, 98 (1952).
37. H. Vosters, Svensk Pappers Tidning, 54, 619 (1951).
38. К. Е. Перепелкин, А. И. Меос, «Текстильная промышленность», № 11, стр. 12 (1956).
39. Lieser, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 382.

Глава XII

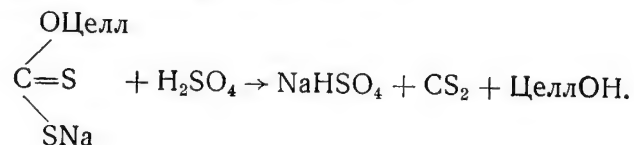
ФОРМОВАНИЕ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Формование вискозного волокна производится по мокрому способу. Применение сухого способа формования без последующей мокрой обработки не представляется возможным, так как при этом в волокне оставались бы щелочи и соли, находившиеся в прядильном растворе.

Формование вискозного волокна по мокрому способу осуществляется взаимодействием прядильного раствора с реагентами, вызывающими высаживание ксантогената целлюлозы из раствора и его последующее омыление. Оба эти процесса могут протекать практически одновременно, или же высаживание может предшествовать омылению ксантогената. В зависимости от того, происходят ли эти процессы одновременно или раздельно, различают однованный и двухванный методы формования вискозного волокна.

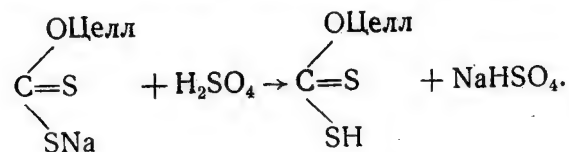
1. ФОРМОВАНИЕ ПО ОДНОВАННОМУ СПОСОБУ

При однованном методе формования, являющемся в настоящее время основным способом, по которому получают все виды вискозных волокон (шелк, кордная нить и штапельное волокно), вискозный раствор поступает в ванну, в которой находятся реагенты, вызывающие как высаживание ксантогената, так и его омыление. Основным компонентом осадительной ванны, вызывающим омыление ксантогената целлюлозы, является минеральная кислота. При действии кислоты на ксантогенат целлюлозы происходит его омыление и выделение целлюлозы по схеме:



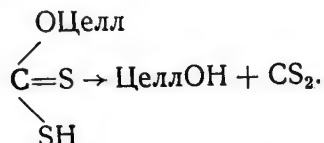
Возможно, что разложение ксантогената целлюлозы происходит не сразу, а в две стадии [1].

В первой стадии образуется целлюлозоксантогеновая кислота по схеме:



Эта стадия реакции протекает практически мгновенно.

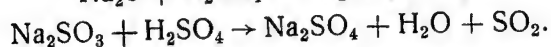
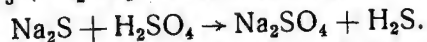
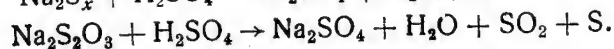
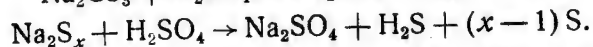
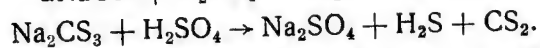
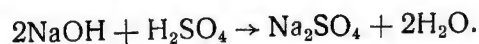
Во второй стадии происходит постепенное омыление целлюлозоксантогеновой кислоты:



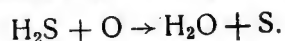
Эта реакция протекает быстро, но, как при всяком процессе омыления, скорость ее зависит от температуры и концентрации омыляющего реагента.

Наличие свободной целлюлозоксантогеновой кислоты, по мнению Трейбера и сотрудников [1], подтверждается известным фактом, что свежесформованное вискозное волокно, полученное на прядильной ванне обычного состава, в течение 10—12 мин. после выхода из ванны реагирует с иодом. Это может иметь место только при наличии свободной ксантогеновой кислоты, так как в присутствии H_2SO_4 натриевая соль целлюлозоксантогеновой кислоты не может находиться в волокне.

При взаимодействии вискозного раствора с минеральной кислотой, наряду с омылением ксантогената целлюлозы, происходит также нейтрализация щелочи и разложение примесей, находящихся в растворе. Эти реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



Следовательно, при формировании по однованному способу в прядильной ванне происходит выделение различных вредных газов (CS_2 , H_2S и SO_2), что и является основным недостатком этого способа. Как видно из приведенных реакций, при формировании волокна выделяется также и сера. Выделение серы происходит и в результате частичного окисления H_2S кислородом воздуха:



Выделяющаяся сера осаждается на волокне.

Для образования в процессе формования вискозного волокна с высокими механическими свойствами необходимо получить волокно, имеющее наиболее плотную и однородную структуру. Структурная однородность определяется двумя основными факторами:

- а) величиной и плотностью агрегатов макромолекул и, особенно, их равномерностью;
- б) характером и равномерностью ориентации макромолекул или их агрегатов вдоль оси волокна.

Величина и плотность агрегатов макромолекул ксантогената целлюлозы, находящегося в прядильном растворе, зависит от условий растворения ксантогената целлюлозы, состава вискозного раствора, а также условий формования волокна. Характер и степень ориентации макромолекул зависят исключительно от условий формования и вытягивания волокна. Поэтому при мокром способе формования основное значение для получения равномерного и структурно однородного волокна имеет правильный подбор соотношения между скоростью химической реакции или физико-химического процесса (R) и скоростью диффузии (D) внутрь волокна реагентов, вызывающих высаживание полимера или его химическое превращение и определяющих возможность и условия вытягивания формирующегося волокна. Это имеет особое значение при формовании вискозного волокна по однованному способу, при котором наряду с физико-химическими процессами имеют место химические реакции. Образование на поверхности формирующегося волокна гидратцеллюлозной пленки в результате омыления ксантогената целлюлозы изменяет условия вытягивания волокна в процессе его формования.

Вытягивание волокна при выбирании его из ванны каким-нибудь тянущим механизмом на пути от ванны до приемного механизма является необходимым условием получения волокна, обладающего удовлетворительными механическими свойствами*. В волокне, сформованном в прядильной ванне без вытягивания (так называемая заправочная рвань), сохраняется беспорядочное, неориентированное расположение агрегатов макромолекул целлюлозы, какое было в прядильном растворе. Такое волокно обладает низкой прочностью и удлинением и не имеет почти никакой потребительской ценности. При вытягивании происходит упорядочение макромолекул относительно оси волокна и в результате повышаются его механические свойства. Ориентация макромолекул в волокне при приложении сравнительно небольшой нагрузки, имеющей место при вытягивании волокна, возможна только при условии, что волокно находится в пластическом состоянии, т. е. когда взаимодействие между агрегатами макромолекул уже имеется, но оно сравнительно невелико. При омылении ксантогената и регенерации из него целлю-

* Некоторое влияние на вытягивание волокна в процессе формования оказывает гидравлическое сопротивление ванны и натяжение на нитенаправляющих элементах (крючках) при выходе нити из ванны.

лозы взаимодействие между макромолекулами или их агрегатами увеличивается, волокно становится менее пластичным и осуществить ориентацию при тех небольших натяжениях, которые имеют место при формировании волокна, уже не представляется возможным. Поэтому условия формирования волокон и состав прядильной ванны должны подбираться таким образом, чтобы к моменту выхода волокна из прядильной ванны поверхностные слои его находились в пластическом состоянии, обеспечивающем возможность ориентации макромолекул при вытягивании. Это требование выполняется в том случае, когда омыление ксантогената в ванне не заканчивается полностью и из ванны выходит волокно, состоящее из ксантогената целлюлозы низкой степени этерификации (γ около 5—10).

Окончательное разложение ксантогената заканчивается при выдерживании нити на ролике, бобине или в центрифуге.

Если бы удалось осуществить процесс формирования волокна в условиях, при которых $D > R$, то ориентация макромолекул и их агрегатов при вытягивании нити проходила бы наиболее равномерно. Механические свойства такого волокна были бы наиболее высокими. Однако до настоящего времени осуществить такие условия не представляется возможным, так как при формировании волокна R всегда больше D . Следовательно, омыление ксантогената в поверхностных слоях проходит раньше, чем кислота продиффундирует к внутренним слоям волокна. При вытягивании формирующегося волокна, когда поверхностные слои находятся в пластическом состоянии, во внутренних слоях коагуляция ксантогената целлюлозы полностью не завершена. В этих слоях ориентация агрегатов макромолекул при вытягивании не происходит. Поэтому вискозное волокно никогда не имеет вполне равномерной структуры, степень ориентации и плотность агрегатов макромолекул на поверхности волокна всегда выше, чем внутри волокна (наличие так называемой ориентационной оболочки).

Исследованию структурной неоднородности вискозного волокна, условий образования ориентационной оболочки, методов ее количественного определения и влияния различных факторов на соотношение между более плотными поверхностными слоями и более рыхлыми внутренними слоями посвящено значительное число работ. Количественное определение величины ориентационной оболочки основано на том, что внутренние и внешние слои структурно неоднородного волокна окрашиваются различно. По сравнению с внешними слоями внутренние слои окрашиваются быстрее и интенсивнее, однако при последующей промывке красителя из этих слоев вымываются скорее и полнее, чем из внешних слоев. Некоторые красители, например конго красный, окрашивают только внутренние слои волокна [2]. Другие красители, например диамин голубой 3В, окрашивают внутренние слои волокна, в которые могут проникнуть частицы красителя больших размеров, — в голубой цвет, а поверхностные слои, где сорбируются частицы меньшей величины, — в красный цвет [3].

Одним из наиболее распространенных методов количественного определения величины ориентационной оболочки является разработанный Морехедом и Сиссоном [4] метод окрашивания вискозного волокна водным раствором красителя виктория голубой и последующей обработки окрашенного волокна смесью, содержащей 90 % диоксана и 10 % воды, или, как предложил Германс [5], — 89 %-ным раствором спирта. В этих условиях обработки вымывается только краситель, менее прочно удерживаемый во внутренних слоях волокна, а более плотные поверхностные слои остаются окрашенными. Аналогичный эффект имеет место, по данным Престона [6], при окрашивании вискозного волокна красителем небесно-голубым и последующей обработке этого волокна 12 %-ным водным раствором пиридина.

При формировании волокна по однованному способу на ваннах обычного состава величина ориентационной оболочки (т. е. отношение толщины более плотных поверхностных слоев к толщине рыхлых внутренних слоев волокна) может изменяться под влиянием различных факторов. При прочих равных условиях величина ориентационной оболочки тем больше, чем 1) выше степень полимеризации целлюлозы в волокне, 2) выше концентрация целлюлозы в вискозном растворе, 3) меньше зрелость вискозы, 4) ниже концентрация H_2SO_4 в прядильной ванне, 5) больше содержание Na_2SO_4 [4].

Внутренние слои волокна набухают в воде на 30—40 % больше, чем наружные, и обладают несколько более низким показателем двойного лучепреломления [7].

Для понимания причины образования ориентационной оболочки при формировании волокна очень существенно отметить установленный факт, что вытягивание свежесформованного волокна между двумя дисками, изменяя степень ориентации волокна, не изменяет соотношения по толщине между поверхностными и внутренними слоями волокна, определяемого по описанной выше методике. Следовательно, причиной образования более плотных поверхностных слоев в волокне является не только, а в ряде случаев и не столько более высокая степень ориентации макромолекул, сколько наличие более плотных агрегатов молекул в этих слоях волокна.

Определение величины ориентационной оболочки при формировании вискозного волокна в различных условиях и, главное, установление взаимосвязи между этим показателем и механическими свойствами волокна имеют существенное значение при разработке условий получения высококачественного и высокопрочного вискозного волокна.

Чем больше разница в упорядоченности агрегатов макромолекул на поверхности и внутри волокна, тем ниже механические свойства (выше хрупкость и жесткость) волокна. Если на поверхности волокна уже образовалась плотная целлюлозная пленка, а внутри еще находится вискозный раствор, то сероуглерод и сероводород, выделяющиеся при разложении веществ, находящихся в растворе, не могут продиффундировать через поверхностные слои волокна. Газы накапливаются внутри волокна до тех пор, пока их давление

не превысит сопротивления поверхностной пленки, после чего они прорывают пленку и выходят наружу. В местах выхода газов из волокна гладкая поверхность волокна нарушается, что ухудшает его свойства.

Значительное влияние на свойства получаемых волокон оказывает не только величина ориентационной оболочки, но и суммарная плотность структуры, определяемая средним расстоянием между макромолекулами или их агрегатами. Чем плотнее структура волокна, тем выше, при одной и той же степени ориентации, свойства получаемого волокна. Понятия степени ориентации и плотности структуры волокна не совпадают, однако это часто не учитывается при разработке методов улучшения свойств вырабатываемых волокон.

Как правило, структура волокна тем плотнее и равномернее, чем меньше степень набухания свежесформованного волокна, выходящего из прядильной ванны. Степень набухания волокна зависит, так же как и величина ориентационной оболочки, от двух основных факторов — состава вязкого раствора и прядильной ванны. Чем больше концентрация ксантогената целлюлозы в вязком растворе и чем выше степень его полимеризации, тем меньше степень набухания волокна.

Гидратация сильно набухшего волокна в прядильной ванне, а следовательно, и степень его набухания тем меньше, чем выше концентрация солей в ванне (при одинаковой концентрации кислоты) или чем выше до определенного предела концентрация кислоты (при одинаковом содержании солей) [8]. Так, например, при повышении концентрации Na_2SO_4 в ванне с 180 до 300 г/л степень набухания свежесформованного волокна снижается с 250 до 120% [9]. Так как различные соли и, в частности, сульфаты, добавленные в прядильную ванну в эквивалентных количествах, обладают различной дегидратирующей способностью, то плотность структуры получаемого волокна при одинаковой степени ориентации будет различна и, соответственно, будут отличаться и свойства волокна. Этим обстоятельством и объясняются различные свойства вязкого волокна, получаемого при формировании на двухкомпонентных ваннах: а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, содержащих одинаковое молярное количество кислоты и солей.

По данным Роговина, Волковой и Фингера [10], в одних и тех же условиях формирования при применении в качестве компонента прядильной ванны Na_2SO_4 получается волокно с более высоким комплексом механических свойств (прочность, удлинение и, особенно, число двойных изгибов), чем при формировании волокна на двухкомпонентной ванне, содержащей вместо Na_2SO_4 такое же количество $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Аналогичное влияние характера соли на свойства получаемого волокна имеет место и при формировании на трехкомпонентной ванне. Такая разница в свойствах волокна объясняется, по-видимому, тем, что Na_2SO_4 обладает значительно большей дегидратирующей способностью, чем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и поэтому плотность волокна, полу*

чаемого при формировании на ванне, содержащей Na_2SO_4 , более высокая. Эти специфические свойства различных солей всегда необходимо учитывать при подборе состава осадительной ванны.

При одной и той же концентрации солей в ванне степень набухания свежесформованного волокна понижается при повышении концентрации кислоты в ванне до 12%. При дальнейшем повышении концентрации H_2SO_4 до 18% степень набухания волокна увеличивается в 2 раза [8].

Для повышения равномерности структуры получаемого волокна необходимо проводить формирование в таких условиях, при которых разница в скоростях R и D была бы, по возможности, минимальной.

Одним из наиболее реальных путей для решения этой задачи является уменьшение диаметра элементарного волокна (получение тонковолокнистого шелка). Это мероприятие обуславливает повышение равномерности как вязкого, так и других видов искусственного волокна.

При одном и том же диаметре элементарного волокна уменьшение разницы значений R и D принципиально может быть достигнуто двумя путями:

- а) повышением D (без изменения значения R),
- б) понижением R (без изменения значения D).

Повышение скорости диффузии компонентов прядильной ванны без одновременного увеличения скорости химической реакции представляет большие затруднения. Некоторые результаты в этом направлении может дать, по-видимому, добавление поверхностно-активных веществ в прядильную ванну.

Основным методом, используемым в настоящее время в технологической практике для получения в процессе формирования возможно более однородного по структуре волокна, является понижение скорости омыления ксантогената целлюлозы. При прочих равных условиях скорость этой реакции зависит от степени диссоциации минеральной кислоты. Чем меньше степень диссоциации минеральной кислоты, тем меньше скорость реакции омыления. Понижение степени диссоциации кислоты может быть достигнуто различными путями, из которых наиболее целесообразно в технологическом и экономическом отношениях введение в раствор одноименных анионов. При применении в качестве основного компонента прядильной ванны серной кислоты, являющейся наиболее доступной из минеральных кислот, понижение степени ее диссоциации и тем самым замедление скорости химической реакции и повышение равномерности структуры и качества волокна достигаются введением в состав ванны сульфатов. Добавление сульфатов в ванну повышает механические свойства и мягкость волокна по сравнению с волокном, полученным формированием в тех же условиях в ванне, содержащей только 10—12%-ный раствор H_2SO_4 . Поэтому ванна, применяемая при формировании вязкого волокна, должна содержать по меньшей мере два компонента (не считая воды) — серную кислоту и сульфат.

• Чем больше количество добавляемого сульфата, тем меньше

степень диссоциации серной кислоты в ванне и тем равномернее происходит формирование волокна. Как правило, сульфатов в ванне всегда содержится больше, чем кислоты (в молярных соотношениях). Значительному повышению концентрации солей в ванне препятствует их ограниченная растворимость в 10—12%-ном растворе H_2SO_4 .

При подборе сульфатов в качестве компонентов прядильной ванны необходимо учитывать:

- а) скорость высаживания ксантогената целлюлозы из раствора при действии соли,
- б) дегидратирующую способность соли,
- в) растворимость соли в 10—12%-ном растворе H_2SO_4 ,
- г) доступность и стоимость соли.

По вопросу о высаживающем действии различных сульфатов в смеси с серной кислотой до настоящего времени нет точных экспериментальных данных, несмотря на большое практическое значение этого вопроса.

Влияние дегидратирующей способности различных солей рассмотрено выше.

Растворимость солей в 10—12%-ном растворе серной кислоты оказывает существенное влияние на качество получаемого волокна. Одной из причин получения ворсистого волокна, т. е. волокна с оборванными элементарными волокнами, является так называемое «засульфачивание» ванны, т. е. выкристаллизовывание солей, находящихся в прядильной ванне. Формование волокна обычно проводится при 45—50°. При этой температуре соли, применяемые в качестве компонентов прядильной ванны, растворяются (в тех же количествах, в которых они добавляются к раствору серной кислоты). При понижении температуры растворимость солей уменьшается и часть их выкристаллизовывается из раствора и оседает на деталях прядильной машины (крючки, воронки, прядильный диск, центрифуга). Кристаллики соли повреждают сильно набухшую, непрочную нить, что приводит в ряде случаев к обрыву элементарных волокон. Засульфачивание может происходить и непосредственно на волокне, что затрудняет последующую размотку. При ускоренной отделке шелка этот факт имеет меньшее значение. Устранение опасности кристаллизации солей на деталях прядильной машины и на нити — необходимое условие получения волокна, не содержащего оборванных элементарных волокон. Для этой цели в прядильном цехе поддерживают относительную влажность воздуха не ниже 80 % и температуру в пределах 22—24°.

Наибольшей растворимостью в 10—12%-ной серной кислоте обладает сульфат аммония, что дает возможность поддерживать более высокую концентрацию этой соли в ванне по сравнению с другими сульфатами. Это обстоятельство является одним из основных преимуществ так называемой сульфатаммонийной ванны*.

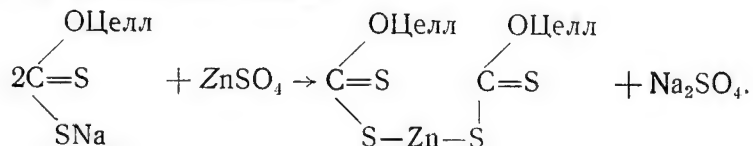
* О недостатках применения $(NH_4)_2SO_4$ в качестве компонентов прядильной ванны см. стр. 367.

При выборе сернокислых солей в качестве компонентов прядильной ванны необходимо также учитывать их стоимость и доступность. С этой точки зрения наиболее целесообразно применение сульфата натрия. Важным доводом в пользу применения этой соли в прядильной ванне является то, что она образуется при формовании волокна в результате взаимодействия серной кислоты с компонентами вязкого раствора, и поэтому в прядильной ванне любого состава всегда будет содержаться известное количество сульфата натрия. Следовательно, в качестве компонентов прядильной ванны наиболее целесообразно применять сульфат натрия или смесь сульфатов натрия и аммония. Однако прядение на двухкомпонентной (не считая воды) ванне ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) обычно не производится. При работе на этой ванне при применяемых соотношениях компонентов (H_2SO_4 — 120 г/л и Na_2SO_4 — 240 г/л) получается волокно с нормальными механическими показателями, но с повышенной жесткостью, что затрудняет его переработку в текстильной промышленности. Если повысить содержание Na_2SO_4 в ванне до 375—450 г/л и тем самым дополнительно понизить степень диссоциации кислоты и степень набухания сформованного волокна, то получается мягкое волокно с нормальными механическими свойствами. Однако такое содержание сульфата натрия практически неприемлемо вследствие значительной кристаллизации соли как на нити, так и на деталях прядильной машины.

Для повышения мягкости получаемого волокна в осадительную ванну прибавляют небольшое количество (15—20 г/л) сернокислого цинка. В большинстве случаев введение в прядильную ванну сернокислого цинка улучшает также и условия формования — уменьшается число обрывов и благодаря этому улучшается сортность.

Наиболее существенное влияние добавление небольших количеств ZnSO_4 в прядильную ванну оказывает, по данным Роговина, Волковой и Фингера [10], на увеличение числа двойных изгибов, поддерживаемых получаемым волокном. Так, добавление в прядильную ванну 1 г/л ZnSO_4 увеличивает в 4 раза число двойных изгибов и заметно повышает удлинение волокна. Увеличение количества ZnSO_4 в ванне свыше 15 г/л не улучшает указанных свойств получаемого волокна (при одной и той же степени вытягивания).

Механизм действия сернокислого цинка до настоящего времени не вполне выяснен. Наиболее вероятно, что в присутствии сернокислого цинка происходит замедление омыления ксантогената целлюлозы в результате образования в качестве промежуточного продукта ксантогената цинка:



Образующийся ксантогенат цинка более устойчив, чем ксантогенат натрия. По данным С. Н. Данилова и Н. Ф. Гинце [11], ксан-

тогенат цинка разлагается в 4,5 раза медленнее, чем ксантогенат натрия.

До настоящего времени не выяснен вопрос о том, является ли действие сернокислого цинка специфическим или аналогичные результаты можно получить при замене его сернокислыми солями других многовалентных металлов.

Трехкомпонентные ванны (H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $ZnSO_4$) применяются в настоящее время при формировании вискозного волокна различных видов (шелк, кордная нить, штапельное волокно).

В некоторых случаях сульфат натрия частично заменяется сульфатом аммония или магния. При введении в ванну сульфата магния (так называемая магниевая ванна) она имеет следующий состав: H_2SO_4 — 110 г/л, Na_2SO_4 — 240 г/л, $MgSO_4$ — 50 г/л, $ZnSO_4$ — 15 ÷ 20 г/л. При введении сульфата аммония (аммонийная ванна) состав ванны следующий: H_2SO_4 — 125 ÷ 135 г/л, Na_2SO_4 — 220 ÷ 240 г/л, $(NH_4)_2SO_4$ — 30 ÷ 50 г/л, $ZnSO_4$ — 15 ÷ 20 г/л.

Добавление органических веществ, в частности глюкозы (40—60 г/л), которая еще 20—25 лет назад считалась обязательным компонентом любой прядильной ванны (четырёхкомпонентная ванна), в настоящее время почти нигде не применяется. Устранение выкристаллизовывания солей, чем в основном обосновывалась необходимость добавления глюкозы в ванну, может быть более просто и экономично достигнуто повышением температуры в прядильном цехе на 2—3° (до 22—24°).

Необходимо, однако, отметить, что в трехкомпонентной безглюкозной ванне всегда происходит накопление органических веществ в результате гидролиза гемицеллюлоз или отдельных волокон и кусочков регенерированной целлюлозы, попадающих в прядильную ванну. Содержание органических веществ (в основном глюкозы) в ванне доходит до 8—10 г/л.

Таблица 54

Составы прядильных ванн

Волокно	Удельный вес ванны	Содержание в ванне в г/л			
		H_2SO_4	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$ZnSO_4$
Вискозный шелк	{ 1,27 1,28	125—135 125—135	240—280 220—240	— 30—50	15—20 15—20
Вискозный корд, сформованный на машинах непрерывного процесса . .	1,32	145—150	300—320	—	15—30
Штапельное волокно . . .	1,32	140—145	280—320	—	15—20

По всей вероятности, на формирование волокна, помимо состава прядильной ванны, влияют и другие факторы, например поверхностное натяжение вискозного раствора и прядильной ванны, электропроводность и осмотическое давление ванны и т. д. Однако специальных исследований в этом направлении не проводилось.

В табл. 54 приведены типовые составы прядильных ванн, применяемых при формировании вискозного волокна.

Допустимые отклонения в составе ванны по кислотности $\pm 1-2$ г/л, по содержанию сульфата натрия $\pm 3-5$ г/л, по содержанию сульфата цинка ± 1 г/л.

2. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ВИСКОЗНОГО ШЕЛКА ПО ОДНОВАННОМУ СПОСОБУ

Вискозный прядильный раствор может быть применен для формования волокон трех типов: вискозного шелка, кордной нити и штапельного волокна. Несмотря на идентичность химических и физико-химических процессов при получении всех типов вискозного волокна, технологические условия процесса формования волокна каждого из этих типов существенно различаются. Ниже приводятся основные параметры процесса формования вискозного шелка и затем излагаются отличия в условиях формования кордной нити и штапельного волокна.

Основными параметрами процесса формования вискозного шелка являются: а) скорость формования, б) температура формования, в) состав прядильной ванны, г) длина пути нити в ванне, д) скорость циркуляции ванны, е) общий и элементарный номер нити, ж) состав и свойства прядильного раствора, з) условия прохождения нити в ванне (крючки, натяжные приспособления и т. д.).

Скорость формования

Вопрос об оптимальных и максимально допустимых скоростях формования должен решаться различно, в зависимости от типа прядильной машины, на которой производится формование волокна *.

Формование на бобинных машинах. Нормальная скорость формования составляет 65—90 м/мин. Формование волокна на бобинных машинах особой конструкции может проводиться при скорости 125—130 м/мин. Повышение скорости формования свыше 100 м/мин на бобинных машинах обычной конструкции вызывает следующие затруднения: а) повышенное разбрызгивание ванны при увеличении числа оборотов бобины; б) повышенное гидравлическое

* При установлении скоростей формования на прядильной машине необходимо учитывать, что в результате усадки волокна (укорачивание нити с момента выхода из прядильной машины до сушки) на 7—12% действительная скорость формования волокон будет ниже, чем скорость формования, определяемая окружной скоростью приемного механизма. При формовании на центрифугальной машине необходимо учитывать смещение нити на прядильном диске, направленное в сторону, противоположную движению нити. Величина скольжения, определяемая натяжением нити до прядильного диска, составляет 2—3% (при наличии на машине одного прядильного диска и формовании без обхвата) и обуславливает дополнительное понижение действительной скорости формования на 2—3%. При наличии 2—3 обхватов скольжение нити на диске уменьшается или полностью устраняется.

сопротивление, испытываемое нитью в ванне и при выходе из ванны; в) необходимость ускорения процессов высаживания ксантогената и его омыления в ванне.

Пути устранения указанных затруднений следующие:

1. По возможности, полный съем избытка жидкости (так называемой «шубы») с нити при выходе ее из прядильной ванны. Одним из удачных вариантов решения этой задачи является установка спирали с несколькими витками, при прохождении через которые нить почти полностью отжимается от увлекаемой ванны [12].

Существенное значение имеет также применение бобин большего диаметра, благодаря чему при одной и той же скорости формования уменьшается центробежная сила на окружности бобины и, соответственно, снижается разбрызгивание жидкости.

2. Уменьшение гидравлического сопротивления ванны. Систематических исследований по определению величины гидравлического сопротивления ванны при различных скоростях формования до настоящего времени не проводилось. По данным А. И. Меоса и Е. М. Лева [13], при скорости формования 57 м/мин гидравлическое сопротивление ванны составляет 7—10 г на нить. При повышении скорости сопротивление, по-видимому, значительно увеличивается. Сопротивление, преодолеваемое нитью при прохождении ее через ванну, уменьшается при увеличении общего номера волокна и уменьшении диаметра крючка, через который проходит нить в ванне.

3. Ускорение высаживания ксантогената целлюлозы и его омыления. Для сохранения остальных условий формования без изменения необходимо увеличить путь нити в ванне или изменить состав и температуру ванны. Так, например, по данным В. В. Николаева [12], при повышении скорости формования вискозного шелка до 120 м/мин содержание H_2SO_4 в ванне должно быть повышено до 140—145 г/л, а Na_2SO_4 — до 260—265 г/л. Одновременно должна быть повышена температура ванны до 49—50°.

Указанные затруднения, возникающие при повышении скоростей формования, сохраняют свое значение и при формовании волокна на центрифугальных машинах, а также на машинах непрерывного процесса.

Формование на центрифугальных машинах. Обычная скорость формования волокна составляет 60—75 м/мин, число оборотов электроверетен — 8600 в минуту. Повышение скоростей на этих машинах (например, до 90—100 м/мин) пока целесообразно осуществлять без одновременного повышения числа оборотов прядильной центрифуги, что приводит к понижению крутки волокна на прядильной машине.

На некоторых заводах (ГДР, Англия) формование вискозного шелка на центрифугальных машинах с целью уменьшения выделения газов и разбрызгивания кислоты производится с отмывкой шелка от кислоты на ролике или паре цилиндров, установленных на прядильных машинах. При работе по этой схеме в центрифугу поступает шелк, почти не содержащий H_2SO_4 , H_2S и CS_2 .

Целесообразность этого мероприятия недостаточно очевидна, так как при этом затрудняется регенерация CS_2 из волокна, усложняется конструкция машины и ее обслуживание, а необходимость последующей отделки шелка сохраняется, хотя число секций на отделочном агрегате уменьшается. Длительная эксплуатация этих машин в производственных условиях должна дать ответ о целесообразности их использования.

С точки зрения улучшения условий труда, существенный интерес представляет реализованный на ряде заводов метод подачи небольшого количества пара в прядильную кружку. При такой обработке из кулича удаляется основное количество H_2S и CS_2 , которое отводится по внутреннему воздухопроводу и может быть регенерировано. Кулич, снимаемый с центрифуги, почти не содержит этих газов, адсорбированных на волокне. Количество отсасываемого воздуха снижается в 2—3 раза.

При высоте прядильной центрифуги 90 мм вес кулича (считая на готовый шелк) составляет 300 г; при увеличении высоты кружки до 120 мм вес кулича повышается до 400 г.

С целью повышения производительности труда на прядильных машинах и уменьшения числа съемов в последнее время начинают применять прядильные центрифуги высотой 150 мм с паковками до 500 г сухого шелка.

Из литературных данных известно [14], что в США применяются на прядильных машинах большие центрифуги с паковками до 1,5—1,7 кг сухого волокна. Техничко-экономические преимущества применения подобных паковок шелка очевидны, если будет доказано, что пребывание кислого вискозного шелка в центрифуге в течение 20—24 час. заметно не влияет на показатели механических свойств готовой нити.

Коэффициент полезного действия прядильной центрифугальной машины 0,96.

Формование на машинах непрерывного процесса. Нормальная скорость формования 50—65 м/мин. Возможность повышения скорости формования на этих машинах ограничивается необходимостью:

- 1) ускорения разложения ксантогенатной нити,
- 2) одновременного ускорения обработки волокна (промывка и отделка) при его прохождении на роликах или на секциях цилиндров,
- 3) более быстрого высушивания волокна на сушильном ролике,
- 4) повышения числа оборотов крутильного веретена для сохранения крутки волокна без изменения.

Ускорение обработки волокна при прохождении его на ролике достигается повышением скорости циркуляции растворов или увеличением числа витков на ролике (за счет соответствующего увеличения размеров ролика) или на секциях цилиндров.

Повышение скорости формования волокна на машинах непрерывного процесса и главным образом упрощение конструкции этих машин являются актуальной задачей, особенно если учесть более

высокую их стоимость по сравнению с бобинными и центрифугальными машинами.

В последние годы практическое применение в ряде стран получил метод производства вискозной нити, в частности вискозного шелка, на одноэтажных машинах непрерывного процесса упрощенной конструкции, так называемых машинах Нельсона. Шелк, получаемый на такой машине, не подвергается специальным отделочным операциям — сформованная нить только отмывается от кислот и солей, удержанных волокном, затем высушивается и скручивается. Такой упрощенный процесс отделки волокна и обеспечивает возможность проведения всего процесса на одноэтажной машине.

Схема формования вискозного шелка на машине Нельсона приведена на рис. 93 [15].

Свежесформованная нить из прядильной ванны подается на пару цилиндров, где при прохождении первых 50 витков (расстояние около 75 м) завершается процесс разложения ксантогената целлюлозы. Затем на следующих 25—30 витках (около 50 м) производится вымывание из нити кислоты и примесей. Нить, отмытая от кислоты, проходит последние 30 витков в сушильной секции цилиндров. Нагрев цилиндров осуществляется при помощи электронагревательных приборов. Высушенная нить передается на другую сторону машины, где проходит через нитеводитель, замасливается, крутится и принимается на веретено.

Скорость формования и, соответственно, прохождения нити на цилиндрах составляет 60—70 м/мин. При отмывке свежесформованной нити горячей водой, особенно в присутствии поверхностноактивных веществ, содержание серы снижается до 0,1—0,15% от веса волокна.

Если вискозный шелк, подвергнутый такой упрощенной отделке (без десульфурации и отбелки) и содержащий несколько повышенное количество серы, найдет достаточно широкое практическое применение, то использование указанного типа машин непрерывного процесса для производства шелка сможет представить значительный интерес.

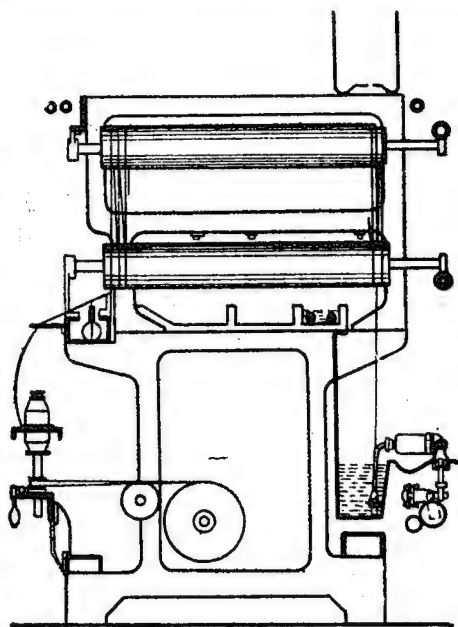


Рис. 93. Схема получения вискозного шелка на машине Нельсона

Температура формования

Изменение температуры формования в широких пределах, как правило, не имеет места. Обычно формование вискозной нити производится при 45—50°.

На некоторых заводах при получении штапельного волокна и кордной нити повышали температуру формования до 55°. Дальнейшее повышение температуры формования затруднительно, так как при этом ухудшаются условия труда рабочих прядильных цехов.

Формование при температуре 20—25° может быть осуществлено при понижении концентрации солей и кислоты в прядильной ванне, что возможно только при применении прядильных растворов повышенной зрелости.

Состав прядильной ванны

Концентрация серной кислоты в ванне подбирается таким образом, чтобы основной процесс омыления ксантогената (от $\gamma = 25 \div 30$ до $\gamma = 5 \div 10$) проходил во время пребывания нити в ванне, т. е. в течение 0,1—0,2 сек.

Концентрация серной кислоты в ванне должна быть тем выше, чем меньше путь нити в ванне, чем больше скорость формования, чем выше концентрация щелочи в вискозном растворе, чем меньше зрелость раствора и чем ниже номер элементарной нити. Обычно содержание серной кислоты в ванне около 130 г/л, а в ряде случаев его повышают до 135—140 г/л. При получении кордной нити концентрацию H_2SO_4 в ванне повышают до 140—150 г/л при одновременном повышении содержания сульфатов до 300—320 г/л. При концентрации H_2SO_4 в ванне 125 г/л нить, принимаемая в центрифугу или на бобину, имеет следующий состав (табл. 55):

Таблица 55

Состав нити в куличе и на бобине

Компонент	Содержание в % от общего веса	
	в куличе	на бобине
Целлюлоза	26—30	22—25
Сульфат натрия	9—10	11—12
Серная кислота	2—4	2,5—4
Вода	56—60	60—65

Содержание сернокислого цинка в ванне обычно составляет 15—20 г/л.

Длина пути нити в ванне

Обычно путь нити в ванне составляет около 20—30 см, и следовательно, нить находится в ванне 0,1—0,2 сек. Чем больше путь нити в ванне, тем равномернее происходит формование волокна и тем больше, при прочих равных условиях, прочность и мягкость

волокна. Имеются данные, что при повышении длины пути нити в ванне в 2—2,5 раза прочность волокна повышается на 20—30%. С увеличением пути нити в ванне увеличивается сопротивление, испытываемое нитью в ванне, и соответственно повышается натяжение нити, выходящей из ванны. По данным А. И. Меоса и Е. М. Лева [13], при увеличении длины пути нити в ванне с 22 до 92 см суммарное натяжение увеличивается с 15—16 г до 58—60 г на нить.

Увеличение пути нити в ванне до 80—100 см осуществляется различно, в зависимости от схемы заправки нити в ванне*.

Существуют две схемы заправки нити: глубокованная заправка и мелкокованная заправка (рис. 94).

Преимуществом глубокованной заправки является возможность расстановки фильер на более близком расстоянии друг от друга и тем самым повышения производительности прядильной машины (увеличение числа фильер на машине) или уменьшения ее габарита. Мелкованная заправка имеет более широкое распространение при формировании вискозного шелка, а глубокованная — при формировании штапельного волокна.

При увеличении длины пути нити в ванне при заправке по мелкокованному способу необходимо увеличить расстояние между фильерами, а следовательно, и габарит прядильной машины (или уменьшить число фильер на машине). Для устранения этого недостатка целесообразно пропускать нити в ванне параллельно в несколько рядов.

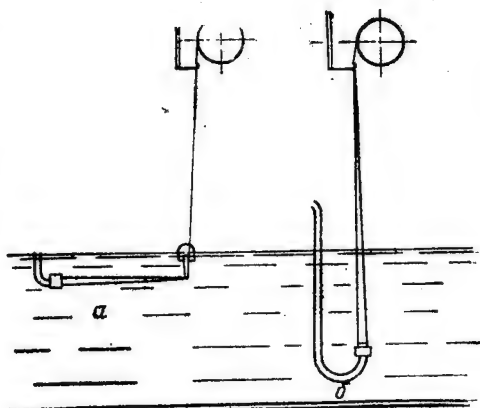


Рис. 94. Схема заправки нити в ванне:
а — мелкокованная (горизонтальная) заправка; б —
глубокованная (вертикальная) заправка

Скорость циркуляции прядильной ванны

Скорость циркуляции ванны зависит от скорости формирования и общего номера получаемого волокна. Циркуляция ванны определяется необходимостью поддержания постоянного состава ванны, в частности концентрации в ней кислоты. Если бы не было интенсивной циркуляции ванны, периодически подкрепляемой серной кислотой, то в результате разбавления ее водой, поступающей с вискозным раствором, и расходования серной кислоты на взаимодей-

* Подробнее о схемах заправки нити см. А. Н. Ряузов, В. А. Груздев, М. А. Артеменко, Технология искусственных волокон, Гизлегпром, 1952, стр. 173—179.

ствие с едким натром и другими веществами, находящимися в прядильном растворе, содержание серной кислоты в ванне на прядильной машине сильно понизилось бы и формование волокна стало бы невозможным. Скорость циркуляции ванны определяется допустимым перепадом концентрации серной кислоты в местах поступления и выхода ванны из прядильной машины. Обычно разность концентрации не должна превышать 2—3 г/л. Для обеспечения такого перепада при формовании вискозного шелка скорость циркуляции ванны должна составлять 30—50 л/час на одну фильеру, что соответствует 900—950 л на 1 кг получаемого шелка. Чем ниже номер волокна и чем больше скорость формования, тем больше должна быть скорость циркуляции ванны. Так, например, при получении кордной нити № 7,2 количество подаваемой ванны должно быть увеличено до 200 л/час на одну фильеру, что соответствует 700 л на 1 кг волокна.

Циркуляция ванны должна быть осуществлена таким образом, чтобы обеспечивалась равномерная концентрация компонентов и температура ванны на всей машине.

Общий и элементарный номер нити

Изменение общего номера нити не вызывает значительных изменений условий формования. При понижении номера нити необходимо только повысить скорость циркуляции прядильной ванны.

В последнее время разработаны методы получения упрочненного шелка высоких номеров (120—150) как на бобинных, так и на центрифугальных машинах.

Повышение общего номера, кроме преимуществ, связанных с выпуском тонкого шелка, дает ряд дополнительных преимуществ, в частности:

а) увеличение времени наматывания на одну паковку (бобину или кулич) и, соответственно, повышение производительности труда прядильщиков;

б) уменьшение частоты съема на перемоточных машинах (при намотке на шпули 1,5 кг волокна), уменьшение числа узлов в паковке и повышение производительности труда как при перемотке, так и на текстильных фабриках при переработке волокна.

Повышение номера элементарной нити также не вызывает необходимости в изменении состава ванны. Желательно уменьшить натяжение нити на пути из ванны (крючки, ролики) для устранения обрывов элементарного волокна, имеющего меньшую прочность.

Изменение номера элементарной нити, как правило, целесообразно осуществлять без изменения величины фильерной вытяжки.

Вильямсоном составлена специальная номограмма (рис. 95), позволяющая быстро определять величину фильерной вытяжки при различном содержании α -целлюлозы в прядильном растворе, различном диаметре отверстий фильер и номере волокна. При помощи

этой номограммы можно также, задаваясь определенной величиной фильерной вытяжки, установить требуемый диаметр отверстий фильеры. Целесообразно использовать эту номограмму в технологической практике.

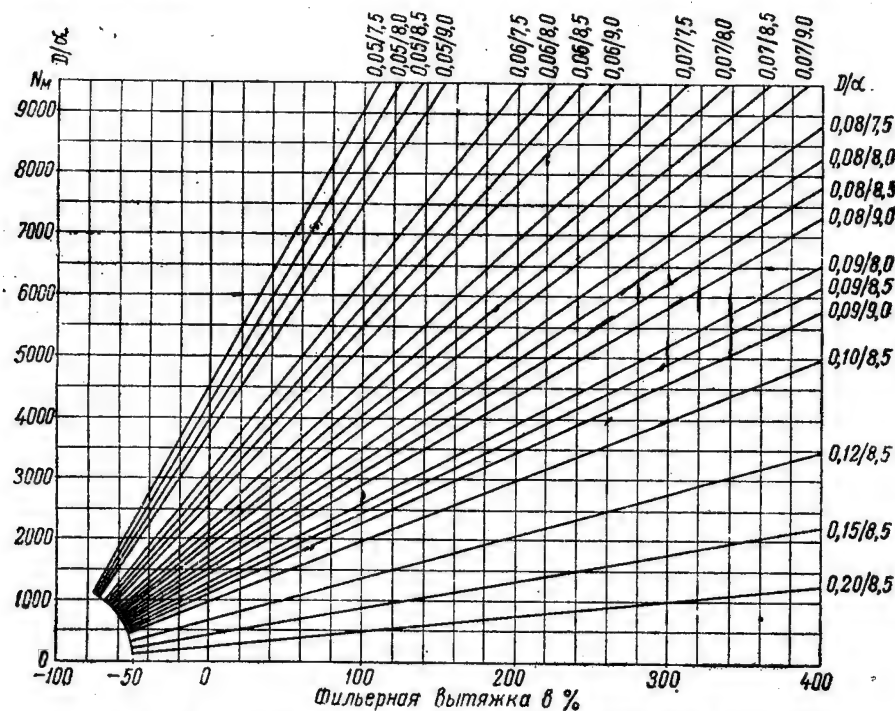


Рис. 95. Номограмма для расчета величины фильерной вытяжки

Состав и свойства вязкого раствора

Физико-химические свойства вязкого раствора (зрелость и вязкость) оказывают большое влияние на условия формирования и свойства получаемого волокна.

При работе на ванне нормального состава при 42—46° на формирование поступают вязкие растворы со зрелостью 11—12 мл (по NH_4Cl). При применении прядильных растворов более высокой зрелости механические свойства получаемого волокна ухудшаются, в частности, снижается прочность в сухом и особенно в мокром состоянии. Одновременно понижается и удлинение волокна, причем удлинение в мокром состоянии не превышает удлинения в сухом состоянии. При повышении зрелости прядильного раствора скорость диффузии реагентов внутрь волокна остается без изменения, в то время как скорость омыления ксантогената увеличивается. Соответственно увеличивается структурная неоднородность волокна, что проявляется, в частности, в его неравномерной окрашиваемости.

Получаемое из зрелых вискозных растворов волокно окрашивается более интенсивно (вследствие меньшей ориентации макромолекул в волокне) и сильнее набухает в воде.

Из приведенных данных нельзя, однако, сделать вывод, что из зрелых вискозных растворов вообще нельзя получить равномерное волокно по однованному способу. При формировании волокна из зрелых вискозных растворов необходимо изменить параметры процесса формирования и состав ванны, чтобы снизить скорость омыления ксантогената целлюлозы.

Как показали в последнее время Роговин, Шулятикова и Городецкая [16], при формировании волокна из зрелых вискозных растворов (8—10 мл по NH_4Cl) получение волокна с нормальными механическими свойствами возможно при снижении концентрации H_2SO_4 в ванне до 88—105 г/л и одновременном повышении концентрации ZnSO_4 до 30—40 г/л.

Зрелость вискозного раствора, поступающего на формирование, должна быть всегда одинаковой. Уже небольшие колебания зрелости ($\pm 0,5$ мл по NH_4Cl) изменяют условия формирования волокна и, следовательно, обуславливают разницу в свойствах, в частности в окрашиваемости волокна.

Одним из важных факторов, обеспечивающих поступление на прядильную машину раствора постоянной зрелости, является правильное расположение трубопроводов, по которым прядильный раствор поступает на машину. Трубопроводы должны быть расположены таким образом, чтобы не было застаивания вискозного раствора в трубах, что может привести к дополнительному созреванию и даже застудневанию прядильного раствора. Необходимо обеспечить циркуляцию прядильного раствора на машине, а в вискозопроводе, по возможности, избегать изгибов труб, тупиков, так как в этих местах застаивание прядильного раствора наиболее вероятно.

Расположение трубопроводов, по которым прядильный раствор передается из вискозного погреба в прядильный цех и поступает к прядильным машинам, также имеет большое значение. Необходимо, чтобы при передаче прядильного раствора давление понижалось возможно меньше. Так как давление в трубопроводах на прядильной машине должно быть 2—3 ат, то понижение давления в трубопроводе при подаче раствора из рабочих баков, находящихся в вискозном погребе, к прядильным машинам должно составлять не более 2 ат.

Эти условия могут быть выполнены подбором диаметра трубопровода и устранением поворотов труб под острым углом.

Весьма желательно, чтобы трубопроводы для вискозы были внутри гладкие. Для этого необходимо обрабатывать трубы с внутренней стороны при помощи пескоструйных аппаратов.

Кольцованные вискозопроводы требуют систематического наблюдения. Чтобы убедиться в достаточной чистоте трубопроводов, целесообразно периодически выпускать из отдельных участков трубопровода некоторое количество прядильного раствора.

Вязкость прядильного раствора также оказывает определенное, хотя и меньшее, влияние на формирование волокна. Низковязкие растворы (вязкость ниже 20—25 сек.) обладают малой прядомостью, поэтому формирование волокна из таких растворов затруднительно. Формование волокна из вязких растворов (100—200 сек.) при некоторых изменениях условий формирования вполне возможно. Для обеспечения одинаковой скорости диффузии компонентов прядильной ванны внутрь формирующегося волокна колебания вязкости прядильного раствора должны быть незначительны (± 3 —5 сек.).

* * *

Недостаточно внимательная работа при формировании волокна как по бобинному, так и по центрифугальному способу может привести к различным видам брака.

При формировании волокна по центрифугальному способу бракованные куличи могут быть получены по следующим причинам:

- 1) неправильная установка воронки по высоте (кулич с конусом);
- 2) неправильная, слишком сильная заливка ванны при заправке нитей (кулич с перекрестами);
- 3) нецентрированное положение воронки, вследствие чего нить сильно вибрирует (курчавый кулич);
- 4) перерыв в работе центрифуги при формировании и вторичная заливка жидкости в центрифугу (кулич с «шапкой»);
- 5) слишком большая фильерная вытяжка, пульсация насосиков, повышенное трение нити при ее поступлении в центрифугу, наличие заусениц на воронке (ворсистый кулич).

При бобинном способе формирования основными видами брака являются:

- 1) неправильная намотка шелка на бобину (смещение намотки в один конец), что делает невозможной последующую отделку шелка на бобине;
- 2) ворсистый шелк на бобине;
- 3) утолщение на бобине, которое образуется, когда нить некоторое время наматывается без нитеводителя;
- 4) помятый шелк — от прикосновения рук при съеме бобин с прядильных машин.

Большинство этих видов брака может быть устранено при внимательной и четкой работе. В этом отношении на заводах вискозного волокна за последнее время достигнуты значительные успехи.

3. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ КОРДНОЙ НИТИ

Характерные особенности формирования кордной нити, которые необходимо учитывать при разработке параметров этого процесса, заключаются в следующем:

1. Кордная нить должна всегда иметь повышенную прочность и пониженное удлинение по сравнению с вискозным шелком. Получение такой нити с прочностью, на 50—80 % превышающей проч-

ность обычной вязкой нити, возможно только при значительном вытягивании свежесформованной нити, находящейся в пластичном состоянии. Как уже указывалось выше, выведение гидратцеллюлозного волокна на режим течения возможно только при обработке свежесформованного волокна при повышенных температурах. Поэтому на машинах, на которых производится формирование кордной нити, должны быть установлены два прядильных диска, вращающихся с различной скоростью и обеспечивающих возможность вытягивания свежесформованного волокна на 60—100 %, а также пластификационная ванна или воронка, в которой осуществляется вы-

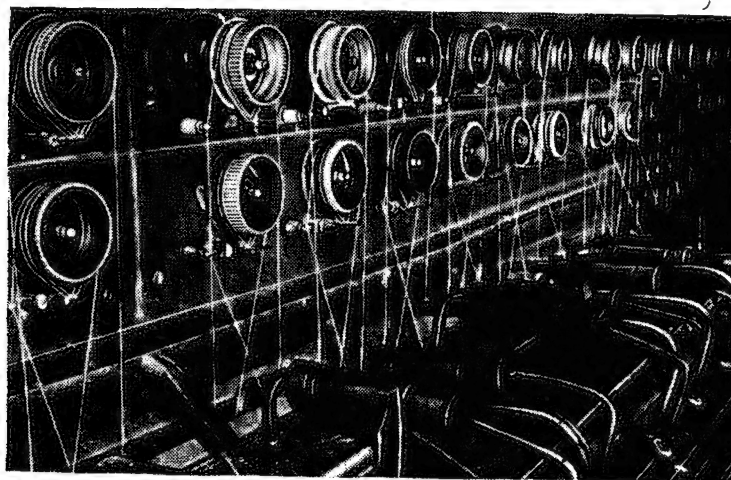


Рис. 96. Вытяжное приспособление для упрочнения кордной нити на машинах непрерывного процесса

тягивание волокна при повышенных температурах. Пластификация проводится при 80—90°, состав ванны: 5—6 г/л H_2SO_4 , 12—15 г/л сульфатов. Путь нити в пластификационной ванне 50 см. Количество подаваемой пластификационной ванны 300 л/час на одно рабочее место.

На рис. 96 показано вытяжное приспособление для упрочнения кордной нити на машинах непрерывного процесса. Степень вытягивания кордной нити, достигаемая в процессе ее пластификации, и, соответственно, прочность получаемого волокна зависят от состава прядильной ванны, в частности от содержания в ней $ZnSO_4$, и от полноты релаксации макромолекул в ванне после завершения процесса формования.

В настоящее время в различных странах в производственных условиях вырабатывается вязкая кордная нить с разрывной длиной от 26—28 до 35—40 км. В опытных условиях вырабатывается сверхпрочная нить с разрывной длиной, превышающей 55—60 км.

Основным методом, обеспечивающим повышение степени вы-

тягивания и прочности кордной нити, является увеличение содержания $ZnSO_4$ в прядильной ванне.

Если при получении кордной нити с прочностью 26—28 км: разрывной длины содержание $ZnSO_4$ в прядильной ванне составляет 16—20 г/л, а степень вытягивания свежесформованного волокна 60—65% *, то при производстве высокопрочной кордной нити (так называемая суперкордюра) содержание $ZnSO_4$ в ванне повышается до 80—100 г/л и суммарная степень вытягивания увеличивается до 85—90%.

Во избежание повышенного засорения фильер, которое имеет место при увеличении содержания $ZnSO_4$ в ванне, в прядильную ванну необходимо добавлять поверхностноактивные вещества, например лауринпиридиниумсульфат. Для получения высокопрочной кордной нити необходимо также применение специальных сортов вискозной целлюлозы, содержащих пониженное количество низкомолекулярных фракций. В табл. 56 схематически суммированы основные данные об условиях получения вискозной кордной нити различной прочности.

Таблица 56
Основные данные об условиях получения вискозной кордной нити различной прочности

Вискозная кордная нить	Разрывная длина в км	Удлинение в %	Степень усадки нити** (после кипячения в воде) в % от на- чальной длины	Условия получения	
				содержание $ZnSO_4$ в прядильной ванне в г/л	степень вытягива- ния в %
Обычной прочно- сти***	26—28	10—12	0 (при формова- нии на центрифуг- альной машине), 2—3 (при формо- вании на маши- нах непрерыв- ного процесса)	16—25	65—70
Упрочненная**** . .	30—32	10—11	4—5	30—40	80—85
Высокопрочная**** .	35—40	8—10	7—8	80—100	85—90

2. Значительное вытягивание свежесформованной нити в процессе формирования в указанных выше условиях может быть осуще-

* При формировании кордной нити на центрифугальных машинах, на которых получается практически полностью отрелаксированное волокно, степень вытягивания, необходимая для производства волокна одной и той же прочности, должна быть на 10—12% выше, чем при формировании волокна на машине непрерывного процесса, где получается неполностью отрелаксированное, частично застеклованное волокно.

** Степень усадки нити характеризует полноту релаксации. Чем больше усадка нити при кипячении, тем менее полно проведена релаксация в процессе формирования и вытягивания нити.

*** Показатели даны применительно к получению нити на машинах непрерывного процесса.

**** Концентрация H_2SO_4 в ванне снижена на 15—20% с целью дополнительного замедления омыления ксантогената.

ствлено только при наличии достаточно однородных прядильных растворов. Поэтому требования в отношении равномерности прядильных растворов при производстве кордной нити более высокие, чем при получении шелка и штапельного волокна. Для обеспечения однородности растворов расходуют при ксантогенировании щелочной целлюлозы, применяемой для приготовления прядильных растворов в производстве кордной нити, больше сероуглерода (36—38 % от веса α -целлюлозы вместо 32—34 %); вискозные растворы содержат несколько больше щелочи (6,5—6,8 %); для формования применяют прядильные растворы меньшей зрелости (15—18 мл по NH_4Cl). Вязкость прядильных растворов более высокая (50—60 сек. вместо 30—40).

На ряде заводов за границей для формования кордной нити применяют вискозные растворы, содержащие пониженное количество α -целлюлозы (5,6—6,0 %) более высокого молекулярного веса.

Эти требования к прядильным растворам не вполне обоснованы. Необходимо исследовать возможности применения при производстве кордной нити более рациональных составов вискозных растворов.

3. Кордная нить имеет более низкий номер, чем вискозный шелк. При получении этой нити на центрифугальных или бобинных машинах номер кордной нити составляет 13—14, а на машинах непрерывного процесса 3,6—5,4. Необходимость получения на центрифугальных и бобинных машинах волокна более высокого номера, чем на машинах непрерывного процесса, объясняется повышенной вредностью работы вследствие частых съемов. Формование кордной нити более низкого номера, чем волокно шелка, обуславливает необходимость увеличения скорости циркуляции ванны и некоторого понижения скорости формования. Скорость циркуляции ванны при формовании кордной нити составляет 200 л на одну фильеру в час, что соответствует 700 л на 1 кг волокна.

4. Для производства кордной ткани применяют нити высокой крутки. Получение высокой крутки в процессе формования нецелесообразно, и сформованная скрученная кордная нить подвергается дополнительному кручению. Поэтому вопрос о крутке нитей, достигаемой непосредственно на прядильной машине, не имеет решающего значения при установлении параметров процесса, в частности при выборе скорости формования и режима сушки (при формовании на машинах непрерывного процесса).

Как показал опыт работы одного из комбинатов вискозного волокна, при кручении кордной нити на колпачных веретенах получается нить с удлинением на 1,0—1,5 % выше, чем при кручении на кольцекрытильных веретенах, на которых наличие бегунка снижает удлинение. Намотка крученой нити на веретено составляет 1,2—1,5 кг.

5. Формование вискозной кордной нити у нас в стране производится только на машинах непрерывного процесса. Этот прогрессивный метод формования имеет наибольшие преимущества именно при получении кордной нити. Основные преимущества этого метода

перед бобинным и центрифугальным способами получения кордной нити сводятся к следующему:

а) значительно меньшая вредность работы благодаря тому, что весь процесс формования и последующей отделки нити происходит в закапюлированном пространстве и выделение газов в цехе полностью устраняется;

б) возможность получения нитей значительно более низкого общего номера благодаря отсутствию выделения газов с волокна, снимаемого с машины, и увеличению веса паковки. Это приводит к повышению производительности прядильного места в 2—3 раза; общий номер нити, получаемой на машинах непрерывного процесса, составляет 3,6—5,4;

в) значительно меньшая трудоемкость работы; расход рабочей силы на получение 1 кг кордной нити на машинах непрерывного процесса в 3,3 раза ниже, чем на центрифугальных машинах (с учетом необходимости последующей отделки волокна);

г) сокращение продолжительности процесса.

На машине непрерывного процесса при формовании кордной нити осуществляются следующие операции: а) формование; б) вытягивание свежесформованной нити в пластификационной ванне; в) промывка и отделка нитей; г) сушка; д) намотка нитей на большие паковки с одновременным кручением или без него.

Для осуществления процесса непрерывного формования и отделки волокна Всесоюзным научно-исследовательским институтом искусственного волокна (ВНИИВ) и машиностроительным заводом имени Карла Маркса разработаны конструкции машин непрерывного процесса ПН-300 И. На машине первой серии ПН-300 И1, которая применяется в производстве кордной нити на некоторых заводах и в настоящее время, волокно образуется по так называемой жесткой схеме — регулирование усадки нити в процессе формования и последующей отделки не представляется возможным. Усадка нити на машинах этого типа происходит только на конических сушильных роликах и не превышает 3%, формование проводится на верхней паре цилиндров, окончательное довосстановление нити — в воронке, промывка и отделка нити — на нижней паре цилиндров. Схема получения нити на машине ПН-300 И1 приведена на рис. 97.

Указанный недостаток в основном устранен при получении нити на машинах непрерывного процесса несколько измененной конструкции (ПН-300 И2 и ПН-300 И3). При производстве нити на машинах ПН-300 И3, установленных в последнее время на заводах вискозного кордного волокна, используется другая технологическая схема, характеризующаяся следующими особенностями:

1. Вытягивание нити производится между двумя дисками в пластификационной ванне в верхней части прядильной машины.

2. Первая пара отделочных роликов, на которые поступает сформованная нить, вращается с меньшей скоростью, чем диск, на который принимается вытянутое волокно из пластификационной ванны. Поэтому в воронке (трубке), по которой нить поступает на

отделочные ролики, происходит усадка и, соответственно, релаксация волокна.

Путем изменения скоростей вращения диска и верхней пары отделочных роликов усадку нитей можно изменять в сравнительно широких пределах и доводить до 6—7%. При работе по этой схеме можно получить почти отрелаксированное волокно.

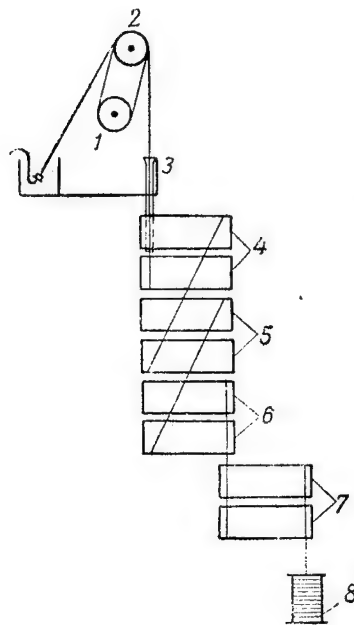


Рис. 97. Схема получения кордной нити по непрерывному методу на машине ПН-300 И1:

1 и 2 — прядильные стеклянные диски; 3 — пластификационная трубка; 4, 5, 6 — соответственно верхняя, средняя и нижняя пары отделочных роликов; 7 — сушильные ролики; 8 — приемная двух-фланцевая катушка

3. Сушильные цилиндры обогреваются не горячей водой, а паром, что создает возможность дополнительной интенсификации процесса сушки, а также уменьшает коррозию трубопроводов, по которым подается горячая вода для обогрева цилиндров.

4. Нить может приниматься на машине как на фланцевые катушки (при проведении кручения на машине), так и на фрикционную паковку. В последнем случае кручение нити производится не на машине непрерывного процесса, а только на крутильной машине в крутильном цехе. Вес паковки на машине ПН-300 ИЗ составляет при приеме на фланцевую катушку 1,6—2,0 кг, а на фрикционную паковку 4—5 кг.

Вопрос о целесообразности приема нити на машине непрерывного процесса на фрикционную паковку или на фланцевую катушку, т. е. о выпуске на этой машине крученой или некрученой нити, до настоящего времени окончательно не решен.

Прием нити на фрикционную паковку дает следующие преимущества:

а) увеличение паковки и, соответственно, дополнительное повышение производительности труда;

б) упрощение конструкции машины (отсутствие крутильной части) и снижение ее стоимости.

Недостатки этой схемы заключаются в большей трудности регулирования намотки некрученой нити, а также в большей ворсистости нити вследствие повышенной обрывности некрученых волокон, принимаемых на фрикционную паковку.

5. Дополнительными преимуществами машин непрерывного процесса третьей серии по сравнению с машинами первой серии является наличие централизованной смазки, что значительно упрощает обслуживание машин, а также меньший вес машины.

Однако и эта, более совершенная машина непрерывного процесса все еще слишком громоздка (большие габаритные размеры

машины и повышенный расход металла). Поэтому необходима дальнейшая работа по упрощению и удешевлению машины данной конструкции.

Машина ПН-300 ИЗ трехэтажная. На верхнем этаже машины расположена прядельная часть (рис. 98), где осуществляются формование и вытягивание нити, на втором этаже — механизмы для отделки нити (рис. 99), и на первом — сушильные барабаны и крутильно-приемный механизм (рис. 100).

Формование кордной нити производится в ванне следующего состава: H_2SO_4 — 142—145 г/л; Na_2SO_4 — 320—330 г/л; ZnSO_4 — 16—25 г/л. Температура ванны 48—50°. Путь нити в ванне 20—25 см. Скорость формования 60—65 м/мин. Кордная нить после поступления на прядельные диски имеет следующий состав: α -целлюлозы — 16,0—16,7%; H_2SO_4 — 4,2—5%; Na_2SO_4 — 14,2—14,5%; ZnSO_4 — 0,8%; H_2O — 62,0—63,0%.

Свежесформованная нить поступает на нижний стеклянный диск, проходит через пластификационную ванну и поступает на верхний диск, вращающийся с большой скоростью. Вытягивание нити на 65—70% происходит между первым и вторым диском. Вытянутая нить проходит через воронку, где происходит окончательное ее восстановление и одновременно усадка (релаксация), и затем поступает на верхнюю пару отделочных роликов. На каждой паре отделочных роликов осуществляется промывка нити водой при температуре 65°. При этой обработке происходит и частичная десульфурация нити — содержание серы снижается до 0,2—0,3%. Дополнительная десульфурация кордной нити не является необходимой и в большинстве случаев не производится. На третьей паре отделочных роликов нить обрабатывается специальными составами, улучшающими последующую крутку и повышающими в дальнейшем прочность связи кордной ткани с резиной. Для этой цели применяется обработка авиважным раствором или водной эмульсией замасливателя, содержащей 4,5—5 г/л замасливателя. Температура обработки 50—55°.

Во избежание отслаивания каркаса и понижения тем самым ходимости шин необходимо правильно подбирать реагенты для этой обработки.

В настоящее время применяется обработка нити водной эмульсией невола (80% вазелинового масла, 14% олеиновой кислоты, 6% триэтаноламина). Однако этот состав не является оптимальным. Необходима дальнейшая работа по получению отделочных составов, обеспечивающих большую сцепляемость гидратцеллюлозной кордной нити с резиной.

Обработанная нить сушится на алюминиевых цилиндрах, обогреваемых паром, и принимается на соответствующую паковку. Влажность нити перед сушкой 400—450%. Время кондиционирования после сушки 30—36 час.

Общий путь нити от выхода ее из фильеры до приема на выходную паковку составляет 170—200 м. При скорости приема нити 55—65 м/мин продолжительность обработки 3—3,5 мин.

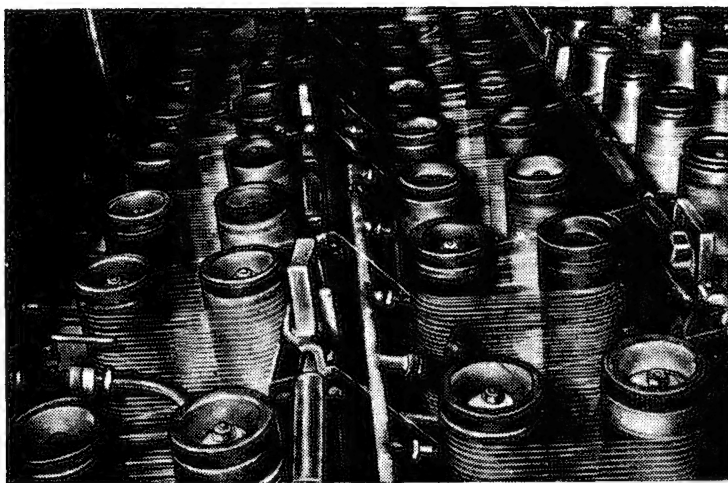


Рис. 99. Отделочная часть машины непрерывного процесса

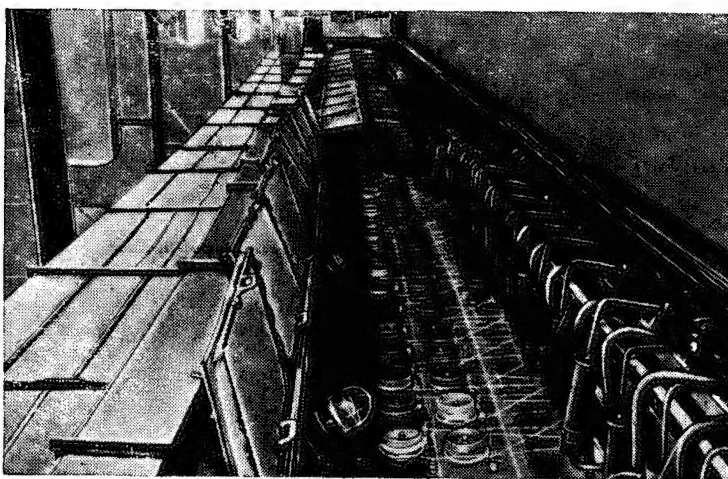


Рис. 98. Прядильная часть машины непрерывного процесса

При общем номере нити 5,6 производительность двухсторонней машины, имеющей 120 прядильных мест, составляет 1800—2000 кг в сутки. Коэффициент полезного действия машины — 0,95.

В табл. 57 приведены основные технико-экономические показатели производства вискозной кордной нити на машинах непрерывного процесса и на центрифугальных машинах.

Одно из основных направлений дальнейшего улучшения качества вискозной кордной нити — повышение ее прочности. В этом отношении за последние годы достигнуты значительные успехи. Как уже указывалось, в настоящее время вырабатывается нить с прочностью 35—40 км разрывной длины. Опубликованы данные [17] о получении в опытных условиях вискозной нити с прочностью 52—62 разрывной длины. Получение нити такой высокой прочности (нить ВХ) представляет очень большой интерес и отчетливо иллюстрирует те большие и еще не использованные

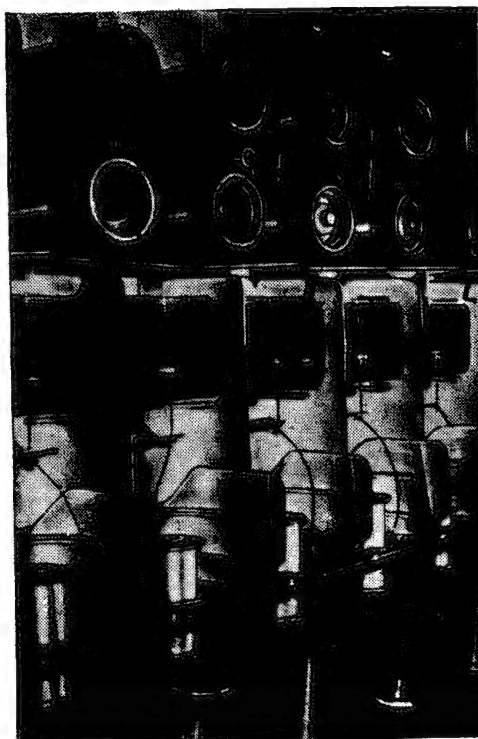


Рис. 100. Сушильно-крутильная часть машины непрерывного процесса

Таблица 57

Технико-экономические показатели производства вискозной кордной нити по непрерывному и центрифугальному способам

Показатели	Непрерывный способ	Центрифугальный способ
Кубатура прядильно отделочного цеха в м ³ на 1 т нити в сутки	3100	8200
Капиталовложения в тыс. руб. на 1 т нити в сутки	1065	2185
Количество рабочих на 1 т нити в сутки	23	76
Продолжительность цикла в часах	27,2	116,5
Себестоимость продукции в %	100	116

возможности, которые имеются в отношении улучшения качества кордной нити, в частности, повышения ее прочности. В указанной выше работе [17] излагаются основные положения, обеспечивающие получение сверхпрочной вискозной нити ВХ. Эти положения можно кратко сформулировать следующим образом:

1. В качестве исходного сырья применяют высококачественную, специально подготовленную древесную целлюлозу. Основное требование, которому должна удовлетворять эта целлюлоза, — минимальное содержание низкомолекулярных фракций — со степенью полимеризации ниже 250. Целлюлоза, используемая для производства нити ВХ, должна иметь следующие показатели: содержание целлюлозы — 98,2%; средняя степень полимеризации — 850; содержание фракций со степенью полимеризации ниже 250 — 2,8%, от 250 до 500 — 22% от веса целлюлозы.

2. Целлюлоза незначительно разрушается на отдельных стадиях технологического процесса, и, соответственно, получается нить значительно более высокой степени полимеризации, чем обычная кордная нить. Степень полимеризации целлюлозы в нити ВХ составляет 580—750, в то время как в обычной кордной нити она равна 350—400. Поэтому процесс предсозревания исключается, а ксантогенирование целлюлозы проводится в атмосфере инертного газа.

3. Для формования нити применяются высококонцентрированные растворы (или гели, как их называют авторы рассматриваемого метода). В таких растворах необходимо в максимально возможной степени сохранить фибриллярную структуру природного волокна*.

4. Формование нити производится на прядильной ванне, содержащей концентрированную серную кислоту. Оптимальная концентрация серной кислоты, обеспечивающая получение при последующем вытягивании наиболее прочной нити, зависит от степени этерификации (γ) ксантогената целлюлозы, поступающего на формование. Чем выше γ ксантогената, тем выше должна быть концентрация кислоты в ванне. Правильный подбор концентрации H_2SO_4 — один из решающих факторов, обеспечивающих получение высокопрочной нити.

5. Вытягивание набухшей нити, находящейся в пластическом состоянии, проводят в несколько стадий, причем вытянутая нить сразу же подвергается релаксации. Эта особенность метода получения нити ВХ обеспечивает, по-видимому, наряду с другими указанными выше условиями, получение прочной нити, обладающей повышенными эластическими свойствами, которых нельзя было достигнуть ранее при формовании на концентрированной H_2SO_4 без последующей релаксации (способ Лилиенфельда). Существенное влияние на свойства нити оказывают и условия ее промывки для удаления концентрированной кислоты.

6. Номер элементарной нити ВХ очень высок — 18 000—30 000. Такой высокий номер, в известной степени затрудняющий проведение

* Аналогичное требование выдвигается и при получении высококачественного штапельного волокна.

процессов формирования и последующей обработки, бесспорно повышает равномерность формирования и вытягивания и тем самым однородность нити.

В табл. 58 приведены сравнительные данные о свойствах хлопка, обычной вискозной кордной нити и нити ВХ [17].

Таблица 58

Сравнительные данные о свойствах хлопка, обычной вискозной кордной нити и нити ВХ

Волокно	Разрывная длина в км волокна		Удлинение в % волокна		Тонина элементарной нити	Степень полимеризации	Растворимость в 10%-ном NaOH при 20° в %	Степень набухания в %
	сухого	мокрого	сухого	мокрого				
Хлопок	34,2	36,0	8,0	7,5	6900	3000	2,5	48
Вискозная кордная нить	30,6	18,0	21,0	28,0*	4090	380—400	40	95
Нить ВХ	52,2—63	41—47	10	11	18000—30000	580—700	2	75

Из данных таблицы видно, что нить ВХ по сравнению с обычной вискозной кордной нитью обладает более высоким молекулярным весом, меньшим содержанием низкомолекулярных фракций и, по-видимому, более плотной структурой, значительно меньше растворяется в щелочи и меньше набухает в воде. Интересно, что степень ориентации макромолекул в ВХ, как это было установлено рентгенографическими исследованиями, не выше, чем в обычной кордной нити. Для нити ВХ характерна фибриллярная структура. Благодаря высокому номеру элементарной нити устойчивость к сминанию от-релаксированной нити ВХ не ниже, чем вискозного шелка.

Если приведенные в табл. 58 данные о свойствах нити ВХ подтвердятся при широких эксплуатационных испытаниях, то эти нити, вырабатываемые в настоящее время в опытных условиях, получат промышленное применение для изготовления высокопрочной и теплоустойкой кордной ткани.

4. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА

1. Как правило, штапельное волокно получается на фильерах с числом отверстий 2400—3600 и при выходе из прядильной ванны имеет общий номер 1,5—3. На некоторых заводах штапельного волокна в ГДР, Польше и других странах формирование волокна проводят на фильерах, имеющих 10 000—12 000 отверстий. Применение таких фильер значительно повышает производительность каждого

* Цифра, по-видимому, завышена. Обычно вискозная кордная нить имеет более низкое удлинение.

прядельного места. Однако вследствие значительного увеличения расстояния между отдельными фильерами (от 150—180 мм до 400—500 мм) производительность прядельной машины заметно не увеличивается. При формировании штапельного волокна на фильерах с таким большим числом отверстий должна быть значительно увеличена циркуляция прядельной ванны (до 2400—3600 л на одну фильеру в час). Для обеспечения такой скорости циркуляции в ряде случаев осуществляется раздельная циркуляция прядельной ванны для каждой фильеры. При формировании волокна на фильере с числом отверстий свыше 5000 путь нити в ванне в 25—30 см недостаточен для полного разложения ксантогената. Поэтому путь нити в ванне в большинстве случаев увеличивают пропусканием нити, выходящей из ванны, через свинцовую воронку длиной 80 см, затем через фарфоровую трубку, в которую переливается прядельная ванна, после чего нить поступает в приемный желоб. Суммарная длина пути нити в трубке составляет 150—160 см. Скорость формирования 50—55 м/мин. Более широкое использование этого варианта повышения производительности прядельной машины для производства штапельного волокна представляет значительный интерес.

При формировании штапельного волокна с общим номером волокна, выходящего из одной фильеры, 1,5—3 скорость формирования составляет 45—70 м/мин. Состав ванны заметно не изменяется, только повышается содержание серной кислоты (140—145 г/л) и особенно сульфата натрия (300—340 г/л). Не изменяются также и остальные параметры, лишь повышается скорость циркуляции ванны и увеличивается путь нити в ванне до 40—60 см. Значительное повышение скорости циркуляции ванны необходимо для уменьшения возможности образования склеек в волокне.

Номер элементарного волокна, в зависимости от условий применения штапельного волокна, составляет 2000—6000. В отдельных случаях, например при получении штапельного волокна, применяемого в смеси с шерстью для изготовления ковров, номер элементарного волокна понижают до 500—900.

2. Так же как и вискозный шелк, штапельное волокно в зависимости от его назначения можно получать с различной разрывной прочностью. Соответственно формирование проводят с вытяжными приспособлениями или без них. Упрочнение штапельного волокна осуществляют вытягиванием волокна между двумя прядельными дисками или между триовальцами, вращающимися с разной скоростью. Вытягивание волокна может быть проведено и между несколькими крючками или роликами, устанавливаемыми над прядельной ванной. При работе по этой схеме необходимость в установлении дисков на прядельной машине отпадает (так называемое безгалетное прядение), что значительно упрощает конструкцию прядельной машины. При вытягивании штапельного волокна пластификация в большинстве случаев не производится. Вытягивание штапельного волокна при упрочнении составляет 30—40 %. Штапельное волокно после отжима на первых триовальцах имеет следующий

состав: α -целлюлозы — 19—22%; H_2SO_4 — 4,4—4,9%; Na_2SO_4 — 12—13,5%; $ZnSO_4$ — 0,6%; H_2O — 60%.

3. Специфическим видом брака, который имеет место при формировании штапельного волокна, является склеивание элементарных волоконцев (склейки). Наличие склеенных участков жгута значительно ухудшает переработку волокна в текстильной промышленности, особенно при кардо- и гребнечесании. Склейки образуются при частичном засорении отверстий в фильере, чрезмерно близком расположении отверстий в фильере (более 4—5 на 1 мм² доньшка фильеры), при неправильном подборе осадительной ванны, недостаточно полном разложении ксантогенатного волокна в ванне, при наличии воздуха в вязком растворе и по ряду других причин. Поэтому одним из критериев оценки правильности проведения процесса формирования штапельного волокна является отсутствие склеенных элементарных волоконцев.

4. Штапельное волокно всегда получается на одном агрегате, на котором осуществляются все операции, начиная от формирования и кончая отделкой, промывкой и сушкой волокна.

Агрегат для производства штапельного волокна включает:

- а) прядильную машину,
- б) аппарат для отгонки сероуглерода с жгута (в этом же аппарате в случае необходимости производится пластификация жгута и его вытягивание),
- в) машину для резки жгута (при последующей отделке волокна в резаном виде),
- г) машину для отделки волокна,
- д) аппарат для рыхления волокна (при отделке в резаном виде),
- е) сушилку.

Производительность прядильно-отделочного агрегата 10—20 тыс. кг в сутки. Проведение процесса формирования и отделки на одном агрегате значительно облегчает борьбу с выделением вредных газов в прядильном цехе завода штапельного волокна. Машина для формирования вязкого штапельного волокна всегда должна быть тщательно капселирована. Съем капсюля производится только при смене фильер. Количество газов (в расчете на 1 кг волокна), выделяющихся на прядильной машине при производстве штапельного волокна, меньше, чем при производстве шелка, так как толстый жгут волокна удерживает около 60% от общего количества сероуглерода, выделяющегося в процессе формирования. Это количество сероуглерода может и должно быть регенерировано. Процесс регенерации осуществляется при обработке жгута, выходящего с прядильной машины, горячей водой в закрытом желобе (см. стр. 457).

Обычно получают штапельное волокно трех типов — для переработки: а) в чистом виде, б) в смеси с хлопком, в) в смеси с шерстью.

Волокна, применяемые для переработки в смеси с хлопком и шерстью, значительно различаются между собой по свойствам. Штапельное волокно, перерабатываемое вместе с шерстью, может обла-

дать пониженной прочностью, приближающейся к прочности шерстяного волокна, но повышенным удлинением и особенно извитостью, обеспечивающей хорошее сцепление с шерстяным волокном. Штапельное волокно этого типа получается формованием без натяжных приспособлений. Элементарный номер штапельного волокна этого типа 2500—3000, разрывная длина 15—16 км, удлинение 28—30 %.

Штапельное волокно, используемое в смеси с хлопком, должно обладать более высоким элементарным номером (5000—6000), повышенной прочностью (20—22 разр. км) и пониженным удлинением (15—18 %). Это волокно формируется обычно с вытяжкой.

5. ПОЛУЧЕНИЕ ВИСКОЗНОГО ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА НОВЫХ ТИПОВ ПО ОДНОВАННОМУ СПОСОБУ

За последние годы разработаны методы получения новых типов штапельного вискозного волокна, обладающих особыми свойствами. Из этих методов наибольший интерес представляют:

- а) получение высокопрочного и высокомолекулярного штапельного волокна;
- б) получение штапельного волокна с повышенной извитостью;
- в) получение штапельного волокна, окрашенного в процессе формования.

Высокопрочное и высокомолекулярное штапельное волокно

Метод получения такого волокна разработан японским исследователем Тахикава [18]. Детальных данных об условиях производства этого волокна, обладающего рядом ценных свойств, в литературе не имеется. Это волокно, названное тарамонен, отличается от обычного вискозного штапельного волокна как по условиям получения, так и по структуре и степени полимеризации.

По данным Тахикава [19], основные отличия в технологическом процессе производства волокна тарамонен сводятся к следующему:

- а) ликвидация процесса предсозревания щелочной целлюлозы с целью получения ксантогената целлюлозы, а затем и вискозного волокна более высокого молекулярного веса;
- б) пониженное содержание NaOH в вискозном растворе (4,0—4,5 %); для получения вискозного раствора с таким низким содержанием щелочи ксантогенат целлюлозы растворяют в чистой воде;
- в) формование волокна из молодых вискозных растворов (отсутствие длительного процесса созревания);
- г) применение для формования волокна прядильной ванны, содержащей небольшое количество серной кислоты и не содержащей солей.

Более детальных данных об условиях формования волокон в работах Тахикава не приводится.

Волокно тарамонен имеет степень полимеризации, равную 500—550. Степень полимеризации обычного вискозного штапельного волокна составляет 250—300.

Повышенная степень полимеризации, а также специфическая структура этого волокна, при получении которого Тахикава пытался, по возможности, максимально сохранить фибриллярную структуру природного целлюлозного волокна, определяют его ценные свойства. Основные преимущества этого волокна по сравнению с обычным штапельным волокном заключаются, как видно из данных, приведенных в табл. 59, в следующем:

- а) более высокая прочность в сухом состоянии;
- б) значительно меньшая потеря прочности в мокром состоянии;
- в) более низкое набухание.

Удлинение этого волокна значительно ниже, чем обычного штапельного волокна, и приближается к удлинению хлопка.

Таблица 59

**Сравнительные данные о свойствах волокна тарамонен
и обычного вискозного штапельного волокна**

Показатели	Тарамонен	Штапельное волокно (хлоп- кового типа)
Степень полимеризации	520	280
Разрывная длина в км:		
в сухом состоянии	28—30	20—26
в мокром	20—23	13—16
Потеря прочности в мокром состоянии в % от прочности в сухом состоя- нии	21—30	43—38
Удлинение в %:		
в сухом состоянии	7,2—7,6	15—16
в мокром	8,9—9,8	19—23
Коэффициент набухания (отношение диаметров волокна в мокром и сухом состоянии)	1,28	1,47

Кривая нагрузка — удлинение для волокна тарамонен значительно отличается от аналогичной кривой для обычного штапельного волокна и приближается к такой же кривой для хлопка.

Для дополнительной характеристики свойств высокополимерного и обычного штапельного волокна Тахикава разработал и применил ряд новых методов, имитирующих поведение волокна и ткани в процессе эксплуатации. К таким методам, более наглядно выявляющим разницу в свойствах этих волокон, относится, в частности, определение потери веса волокон после истирания их в шаровой мельнице в определенных условиях [20]. По этому показателю, имитирующему изнашивание одежды на локтях и коленях, волокно тарамонен значительно отличается от обычного штапельного волокна и приближается к хлопку.

Волокно тарамонен имеет круглый поперечный срез, что дает возможность сделать вывод об отличиях в условиях его формования

от условий формования обычного вискозного волокна, обладающего изрезанным сечением.

Повышение степени полимеризации штапельного волокна является необходимым, но не достаточным условием для получения волокна, которое бы имело указанные выше ценные свойства. Если сформованное волокно не отрелаксировано, то, наряду с высокой прочностью и незначительной потерей прочности в мокром состоянии, оно имеет значительно более низкую устойчивость к изгибу и истиранию, чем отрелаксированное волокно.

Отрелаксированное волокно было получено Тахикава и названо им тарамонен 51 [21]. Это волокно обладает такой же прочностью в сухом и мокром состоянии, как и волокно тарамонен, но значительно более устойчиво к истиранию (выдерживает в 2,5—3 раза больше циклов) и особенно к изгибам (выдерживает в 40—50 раз больше двойных изгибов до разрыва).

Извитое штапельное волокно

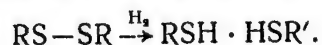
Один из существенных недостатков вискозного штапельного волокна, перерабатываемого в смеси с другими волокнами, — пониженная извитость и, соответственно, низкая сцепляемость. Поэтому производство волокна с повышенной извитостью имеет большое значение для улучшения его последующей переработки.

Одним из наиболее рациональных методов получения волокна с устойчивой извитостью является формование на ванне, содержащей пониженное количество серной кислоты. Этот метод исследовался Меосом, Гайлевским и Сорокиным [22]. Получение волокна, обладающего устойчивой извитостью, по разработанному ими варианту осуществляется следующим образом. Формование волокна производится на ванне, содержащей 80—90 г/л H_2SO_4 и 310—320 г/л Na_2SO_4 , при 45—48°. При такой концентрации кислоты полное омыление ксантогената в прядильной ванне не происходит. Свежесформованное волокно подвергается вытягиванию на 30—40% в пластификационной ванне. Вытягивание в этих условиях гидратцеллюлозного волокна, внутренние слои которого состоят из неполностью омыленного ксантогенатного волокна, приводит к получению волокна с неоднородной структурой (различные напряжения в различных слоях волокна) и, как следствие, — к сильной усадке волокна. После снятия нагрузки вытянутое волокно усаживается более чем на 15%, причем образуются устойчивые извитки. Метод получения извитого волокна реализован на ряде заводов штапельного волокна. В Японии, например, около 30% от общего количества вырабатываемого вискозного штапельного волокна производится в виде извитого волокна, сформованного на ванне, содержащей пониженное количество серной кислоты и повышенное количество сульфата натрия, и подвергнутого последующему вытягиванию на 40—50%. Окончательная регенерация волокна производится во второй ванне при 85—95° [23]. Такой же метод производства штапельного волокна осуществлен и в других странах.

Штапельное волокно, окрашенное в процессе формования

Производство штапельного волокна, окрашенного в процессе формования, значительно упрощает последующую обработку получаемых изделий, особенно изготавливаемых из смеси штапельного волокна с другими волокнами. Окрашивание в процессе формования осуществляется преимущественно добавлением красителя непосредственно в растворитель при приготовлении прядильного раствора. Добавка красителя в виде суспензии, как это применяется при получении шелка, окрашенного в массу, при производстве окрашенного штапельного волокна пока не имеет места. Для крашения штапельного волокна обычно используются растворы сернистых красителей. Так как эти красители не растворяются в воде, то для получения их молекулярных растворов применяются два метода: а) получение лейкосоединений сернистых красителей, растворимых в воде, б) получение модифицированных водорастворимых сернистых красителей.

При получении лейкосоединений красителей путем восстановления красителей в щелочной среде (в качестве восстановителя обычно применяется Na_2S или, что более целесообразно, глюкоза или ксилоза) происходит разрыв дисульфидных связей в молекуле красителя с образованием сульфгидрильной группы по схеме:



В щелочной среде образуются растворимые соли этих соединений: $\text{RSNa} \cdot \text{Na}^+ \text{R}'$.

Лейкосоединения сорбируются образующимися в прядильной ванне волокнами, и последующий переход бесцветного лейкооснования в краситель происходит в результате окисления его на волокне кислородом воздуха в процессе формования и отделки.

Водорастворимые сернистые красители могут быть получены обработкой сернистых красителей бисульфитом. В отличие от сернистых красителей, их бисульфитные соединения растворимы в воде. Эти водорастворимые красители частично восстанавливаются в вискозном растворе до лейкосоединений, и их окисление и переход в нерастворимое состояние также происходят на волокне и заканчиваются в процессе отделки.

Водорастворимые красители добавляются в виде маточного раствора (пасты), содержащего 30—50 г/л красителя, который предварительно отфильтровывается на рамных фильтрах. Растворение красителя в воде производится при 85—90°. Маточный раствор вводится в растворитель за 1—2 часа до окончания растворения ксантогената.

Количество добавляемой пасты красителя составляет 7—18% от веса α -целлюлозы, что соответствует 1,5—3,5% сухого красителя от веса волокна.

При крашении сернистыми красителями в массе могут быть получены волокна, окрашенные в различные цвета, в частности в черный, синий, коричневый, зеленый, васильковый и т. д. На Каменском комбинате вискозного волокна в течение длительного времени вырабатывается штапельное волокно, окрашенное в несколько цветов водорастворимыми сернистыми красителями.

Крашение штапельного волокна в массе путем добавления раствора красителя непосредственно в растворитель при получении прядильного раствора упрощает аппаратное оформление этого процесса, однако ограничивает гамму расцветок вырабатываемого окрашенного волокна. Хотя получение широкой гаммы окрасок при производстве штапельного волокна имеет меньшее значение, чем при производстве шелка, тем не менее увеличение количества цветов при выработке штапельного волокна приобретает в настоящее время большое значение. Поэтому использование при получении окрашенного штапельного волокна метода добавления суспензии красителя в вискозный раствор при помощи краскосмесителя непосредственно перед поступлением раствора на прядильную машину аналогично тому, как это имеет место при производстве окрашенного вискозного шелка, представляет значительный интерес.

6. ФОРМОВАНИЕ ПО ДВУХВАННОМУ СПОСОБУ

Двухванным методом формования называется такой метод формования, при котором процесс коагуляции вискозного раствора отделен от процесса омыления ксантогената. При применении этого метода формования на прядильной машине происходит только коагуляция волокна в нейтральной или слабощелочной среде, а омыление полученного ксантогенатного волокна осуществляется в процессе отделки. В последние годы в различных странах, и особенно в Советском Союзе, разрабатываются различные варианты этого способа, имеющего ряд значительных технико-экономических преимуществ.

Хотя двухванный метод формования вискозного волокна не получил пока промышленной реализации, по-видимому, в ближайшем будущем, после завершения экспериментальных и опытных разработок одного или нескольких вариантов этого метода, он будет осуществлен в производственных условиях, в первую очередь при получении штапельного волокна.

В настоящее время разработаны или разрабатываются следующие варианты двухвального способа формования вискозного волокна:

а) формование волокна на сульфатаммонийной ванне с последующим разложением ксантогенатного волокна разбавленной серной кислотой;

б) формование волокна на сульфатаммонийной ванне с последующим разложением раствором солей при повышенных температурах (термический метод);

в) формование волокна в воронке путем коагуляции его водой или разбавленным раствором сульфата аммония с последующим

разложением ксантогенатного волокна разбавленной серной кислотой;

г) формование волокна по сухому способу с последующим разложением ксантогената целлюлозы разбавленной кислотой;

д) формование волокна на бикарбонатной ванне с последующим омылением ксантогената целлюлозы разбавленным раствором щелочи (так называемое щелочное формование).

Непосредственно к этим методам примыкает способ получения габильного ксантогенатного волокна, для которого последующий процесс омыления ксантогената излишен.

Все перечисленные варианты двухванного способа имеют ряд серьезных технико-экономических преимуществ по сравнению с однованнным способом формования вискозного волокна, получившим в настоящее время монопольное применение при производстве вискозного шелка, кордной нити и штапельного волокна.

Эти преимущества сводятся к следующему:

1) резкое уменьшение или полное устранение выделения вредных газов (CS_2 и H_2S) в процессе формования волокна и его последующей обработки;

2) возможность регенерации значительного количества CS_2 , затрачиваемого при ксантогенировании;

3) уменьшение расхода пара и электроэнергии на вентиляцию прядильных цехов;

4) возможность замены фильер, изготавливаемых из сплава золота и платины или тантала, более дешевыми, например из никеля;

5) уменьшение удельного расхода щелочи и, соответственно, серной кислоты.

Устранение выделения вредных газов в процессе формования волокна объясняется тем, что в прядильной ванне, не содержащей кислоты, разложение ксантогената и примесей не происходит. Все примеси и, в частности, сернистые соединения остаются в прядильной ванне. Омыление ксантогената и разложение небольших количеств сернистых соединений, удерживаемых волокном, происходят в одной из герметически закрытых секций отделочного аппарата, где регенерацию сероуглерода, выделяющегося при омылении ксантогенатного волокна, вследствие более высокой концентрации его в газо-воздушной смеси можно осуществлять проще и значительно полнее, чем из газо-воздушной смеси, отсасываемой с прядильной машины. Поэтому выделение газов в окружающую местность резко уменьшается, а при хорошо поставленной регенерации вообще не имеет места. Благодаря отсутствию выделения газов на прядильной машине и в прядильном цехе может быть значительно уменьшена кратность обмена воздуха и, соответственно, расход электроэнергии и пара на вентиляцию.

Так как в прядильной ванне отсутствует кислота, то возможность коррозии фильер уменьшается, и они должны быть устойчивы только к действию щелочи, находящейся в вискозном растворе.

При использовании указанных выше вариантов двухванного способа формования можно перерабатывать значительно более зре-

лые вискозные растворы, чем при формировании волокна по одному способу. Поэтому содержание щелочи в вискозном растворе может быть ниже. Уменьшается также расход серной кислоты и разложение ксантогенатного волокна на отделочной машине.

Указанные преимущества методов двухванного формирования вискозного волокна, так называемых методов бескислотного прядения, настолько значительны, особенно в отношении резкого уменьшения вредности или даже полного обезвреживания производства вискозного волокна, что этот метод, бесспорно, можно рассматривать как одно из основных направлений дальнейшей рационализации процесса формирования вискозного волокна. Особое значение использование бескислотного способа формирования приобретает для производства штапельного волокна на заводах, мощность которых и соответственно, количество выделяемых газов в несколько раз больше, чем при производстве кордной нити, а тем более — вискозного шелка.

Основным затруднением при практической реализации этого метода формирования вискозного волокна является недостаточное высокое качество получаемого пока волокна и отсутствие эффективных методов регенерации прядильной ванны, в которую, как уже указывалось, переходят NaOH и все сернистые соединения (тиокарбонаты, сульфиды и полисульфиды), находившиеся в вискозном растворе. Успешное решение этой задачи, которая в каждом из приведенных выше вариантов решается различно, создает необходимые предпосылки для производственной реализации двухванного метода формирования.

Ниже приводятся основные данные об отдельных вариантах бескислотного способа формирования вискозного волокна.

Все методы бескислотного формирования вискозного волокна по мокрому способу, кроме получения стабильного ксантогенатного волокна, основаны на нейтрализации находящегося в вискозном растворе едкого натра, являющегося растворителем ксантогената целлюлозы, и различаются в основном по характеру реагентов, применяемых для этой цели.

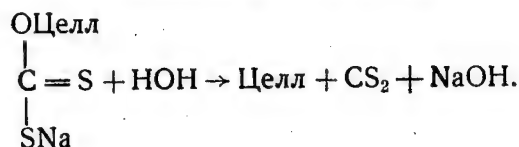
Получение стабильного ксантогенатного волокна

Этот способ формирования нельзя непосредственно отнести к двухванному, поскольку вторая стадия процесса — омыление ксантогенатного волокна — в этом случае отсутствует. Однако получение стабильного ксантогенатного волокна осуществляется в условиях, при которых не происходит выделения вредных газов, что сближает этот способ с бескислотным формированием вискозного гидратцеллюлозного волокна.

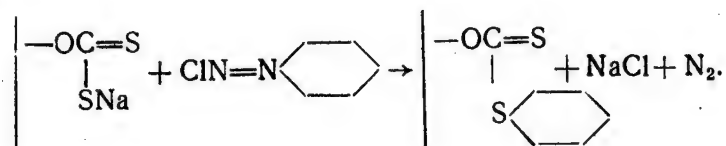
Получение стабильного ксантогенатного волокна, которое может быть использовано для переработки и последующей эксплуатации в изделиях аналогично тому, как это имеет место для другого типа эфироцеллюлозного волокна — ацетатного волокна, представляет значительный интерес. При успешном решении этой проблемы не

олько упрощается процесс формирования волокна и ликвидируется редность производства, но значительно увеличивается выход окна (не происходит отщепления тиокарбоновых групп от молекулы сантогената).

Получение стабильного волокна из обычного ксантогената целлюлозы, т. е. кислого эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты, не представляется возможным. Этот эфир целлюлозы постепенно гидролизуются водой с выделением CS_2 по схеме:



Однако в отличие от кислых эфиров средние эфиры дитиоугольной кислоты и целлюлозы, как показали Александру и Роговин [24], достаточно устойчивы к действию воды и даже разбавленных кислот как при нормальной, так и при повышенной температуре. В отношении устойчивости к действию химических реагентов средние эфиры дитиоугольной кислоты и целлюлозы заметно не отличаются от ацетилцеллюлозы, что создает принципиальную возможность использования волокон, получаемых из средних эфиров дитиоугольной кислоты и целлюлозы. Эти эфиры могут быть синтезированы при взаимодействии ксантогената целлюлозы с различными алкилирующими реагентами, например диметилсульфатом, а также с диазосоединениями по схеме:



Следовательно, формирование этого волокна может быть осуществлено при пропускании вискозного раствора в прядильную ванну, содержащую, например, диазосоединения (75—125 г/л) или монохлоруксусную кислоту. Однако, естественно, эти реагенты не могут быть рекомендованы для применения в производственных условиях.

Предварительные опыты по получению стабильного ксантогенатного волокна проведены Курильчиковым [25], а также Роговиным и Васильевым. Полученное волокно обладало такой же прочностью и удлинением, как обычное вискозное волокно, но, по данным Роговина и Васильева, имело два существенных недостатка:

- пониженную прочность в мокром состоянии (20—25 % от прочности сухого волокна);
- пониженную светостойкость (более значительная потеря прочности волокна при облучении или атмосферных воздействиях, что объясняется, по-видимому, наличием в макромолекуле

этого волокна группы $C=S$). Этот недостаток, вероятно, может быть



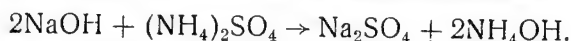
устранен при введении в волокно небольших добавок веществ, повышающих его светостойкость.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на подбор оптимального состава прядильной ванны, обеспечивающей возможность введения в молекулу ксантогената соответствующих алкильных радикалов, наличие которых уменьшает потерю прочности в мокром состоянии. Успешное решение этой задачи может привести к получению волокна из среднего эфира дитиоугольной кислоты и целлюлозы, которое, по-видимому, найдет практическое применение для изготовления изделий определенного ассортимента.

Формование волокна на сульфатаммонийной ванне

Этот метод формования был предложен в 1936—1937 гг. Роговиным и Лесиной [26] и получил дальнейшее развитие в работах ряда исследователей (Бухман, Береснев, Меос, Гольдфарб, Груздев). Сущность метода заключается в формовании волокна в растворе аммонийных солей, в частности, в растворе сульфата аммония.

При взаимодействии аммонийных солей с $NaOH$, находящимся в вязком растворе, происходит обменная реакция:



Устойчивость вязкого раствора после нейтрализации $NaOH$ значительно понижается, и при действии растворов солей происходит высаживание ксантогената в виде волокна.

В качестве прядильной ванны применяется смесь солей $(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4$. Суммарная концентрация солей в ванне составляет 250—350 г/л. Температура прядильной ванны 25—30°. Формование волокна проводится на обычной прядильной машине, используемой при получении штапельного волокна по однованному способу. Скорость формования нормальная и при производстве штапельного волокна составляет 40—50 м/мин. С целью ускорения процесса формования и уменьшения удельного расхода $(NH_4)_2SO_4$, затрачиваемого на взаимодействие с $NaOH$, находящимся в вязком растворе, для формования применяют зрелые вязкие растворы (5—6 мл по NH_4Cl), содержащие пониженное количество $NaOH$ (5,0—5,5% от веса раствора). Использование для формования по сульфатаммонийному способу и по другим вариантам двухванного способа зрелых вязких растворов объясняется тем, что, в отличие от однованного способа, при этом методе формования химических изменений ксантогената целлюлозы не происходит. Поэтому более быстрая коагуляция зрелых вязких растворов не оказывает существенного влияния на структуру получаемого волокна.

Омыление ксантогенатного волокна производится в одной из секций отделочной машины при действии разбавленной серной кис-

юты (25—40 г/л) при 40—50°. Выделяющийся при этом CS_2 регенерируется конденсацией из газо-воздушной смеси.

При формировании нити бесконечной длины на этой ванне, а также при использовании других вариантов бескислотного формирования получается волокно с пониженным удлинением (13—15%). При формировании штапельного волокна, особенно когда омылению подвергается резаное ксантогенатное волокно, может быть получено волокно с удлинением до 40%.

Регенерацию отработанной прядильной ванны, в которой накапливаются сернистые соединения, находившиеся в вязком растворе, проводят испарением избытка ванны (так же как и при формировании волокна по однованному способу) и улавливанием CS_2 и H_2S , выделяющихся при последующем подкислении прядильной ванны в результате разложения тиокарбонатов и других сернистых соединений*. Так как разложение этих примесей происходит в герметически закрытых аппаратах, то улавливание газов значительно облегчается благодаря повышенной концентрации их в газо-паровой смеси, отгоняемой из аппарата, в котором происходит разложение сернистых соединений. Выделяющийся H_2S наиболее целесообразно окислить до серы, которая затем используется для получения CS_2 или H_2SO_4 , а CS_2 должен быть уловлен углем или маслом.

Метод формирования вязкого волокна на сульфатаммонийной ванне имеет ряд преимуществ и недостатков по сравнению с другими вариантами бескислотного способа.

Основными преимуществами этого метода являются:

а) возможность его осуществления на прядильно-отделочных машинах, применяемых для получения штапельного волокна по однованному способу, без какой-либо переделки или реконструкции этих машин;

б) доступность сульфата аммония, особенно при использовании в качестве прядильной ванны смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_4 , получаемой в виде отхода в производстве капролактама (нейтрализация серной кислоты после изомеризации оксима циклогексанона, см. стр. 587) и не находящей до настоящего времени квалифицированного применения. Опыт использования этой смеси, содержащей минимальные количества капролактама (0,5—1,0 г/л), в качестве прядильной ванны дал положительные результаты.

Недостатки указанного метода следующие:

а) выделение аммиака в прядильной ванне в результате обменной реакции $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NaOH ; для уменьшения выделения аммиака на прядильной машине необходимо снизить температуру прядильной ванны (с понижением температуры увеличивается растворимость NH_3 в растворе солей) и в максимально возможной степени уменьшить содержание NaOH в вязком растворе; в результате обменной реакции между $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сернистыми соедине-

* Добавление кислоты в отработанную прядильную ванну необходимо не только для разложения ксантогената, но и для нейтрализации свободного NaOH , накапливающегося в прядильной ванне.

ниями возможно также образование некоторого количества тиокарбонатов аммония и сернистого аммония, имеющих повышенную летучесть, что может привести к ухудшению условий работы на прядильной машине;

б) сравнительно высокий расход сульфата аммония (взаимодействие со щелочью и потери его в результате уноса ванны волокном), доходящий до 1 кг на 1 кг волокна.

Производственная проверка этого варианта бескислотного способа формования штапельного волокна и последующая промышленная реализация имеют большое значение для обеспечения дальнейшего технического прогресса в производстве вискозного штапельного волокна.

Формование волокна с большими вытяжками в воронке

Характерная особенность этого способа, предложенного советскими исследователями [27], — изменение не только условий процесса формования, но и аппаратного его оформления. Формование волокна производится в воронке с очень большой фильерной вытяжкой (до 20 000 %), аналогично тому, как это имеет место при формовании медно-аммиачного волокна. Для формования в воронке, которое осуществляется сверху вниз, используются высоковязкие прядильные растворы (300—600 сек.), обладающие очень высокой зрелостью (0,5—2,0 мл по NH_4Cl). В качестве прядильной ванны может применяться вода, так как ксантогенат целлюлозы такой низкой степени этерификации ($\gamma = 10 \div 12$) уже не растворяется в воде или разбавленном (20—40 г/л) растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Так как на формование поступают высоковязкие прядильные растворы, то при переработке ксантогената целлюлозы нормальной степени полимеризации (степень полимеризации $300 \div 350$) концентрация целлюлозы в прядильном растворе может быть повышена до 12%, а при переработке растворов обычной концентрации степень полимеризации ксантогената целлюлозы можно увеличить до 600—700. Регенерация прядильной ванны может быть осуществлена по изложенной выше схеме. Специфическим преимуществом этого варианта двухванного формования является возможность получать волокно с высоким элементарным номером благодаря применению очень больших фильерных вытяжек и упрощение процесса фильтрации в результате использования фильер с большим диаметром отверстий (0,8—1,0 мм).

В то же время способ формования вискозного волокна в воронке имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его применение. К недостаткам этого способа относятся низкие скорости формования, не превышающие обычно 30—40 м/мин, и возможность склеивания элементарных волокон. Необходимо отметить, что в последние годы при формовании медно-аммиачного волокна в воронке достигнуто существенное повышение производительности прядильной машины как путем увеличения числа отверстий в фильере, так и путем повышения скорости формования.

На ряде заводов штапельного волокна в Германии по этому способу было реализовано производство волокна под названием лануза. Волокно имело прочность 18—20 км разрывной длины при удлинении 14—16%. Благодаря применению ксантогената более высокого молекулярного веса снижение прочности в мокром состоянии не превышало 35—40%. Волокно отделывалось в резаном виде и использовалось преимущественно в смеси с шерстью.

**Формование волокна на сульфатаммонийной ванне
с последующим термическим разложением ксантогената
разбавленной кислотой**

Этот вариант двухванного формования, реализованный в свое время на некоторых заводах вискозного штапельного волокна в Германии при получении так называемого волокна ХТ, несколько отличается от описанного выше метода. Основные отличия этого варианта сводятся к следующему:

а) в прядильной ванне, кроме Na_2SO_4 (200—240 г/л) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (100—150 г/л), содержится небольшое количество H_2SO_4 (5—40 г/л);

б) омыление ксантогенатного волокна, разрезанного на штапельки, проводится не в кислотной, а в солевой ванне, содержащей 60—100 г/л Na_2SO_4 и 180—200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, при температуре кипения ванны (105—110°). Образующийся в результате обменной реакции ксантогенат аммония при высокой температуре легко омыляется. Это обстоятельство дает возможность осуществить полное омыление ксантогената целлюлозы водой, особенно в присутствии небольших количеств кислоты, уносимой волокном из прядильной ванны. Высокая концентрация солей в ванне, используемой для омыления ксантогената, необходима для уменьшения его набухания и тем самым для устранения возможности слипания элементарных волокон. Осуществление процесса омыления резаного штапельного волокна при повышенной температуре обеспечивает возможность получения волокон более плотной структуры, с устойчивой извитостью, что и составляет основное преимущество этого способа.

Однако указанный вариант двухванного метода имеет недостатки по сравнению с описанным выше сульфатаммонийным способом, в частности:

а) наличие в прядильной ванне небольших количеств свободной серной кислоты (сверх количеств, необходимых для связывания выделяющегося аммиака) обуславливает разложение тиокарбонатов и других сернистых соединений, попадающих в прядильную ванну; поэтому одна из основных задач, для решения которой и предложен метод бескислотного формования, — значительное уменьшение вредности вискозного производства — в этом случае остается невыполненной;

б) термическое разложение ксантогената целлюлозы связано с большим расходом пара и менее экономично, чем разложение разбавленным раствором серной кислоты.

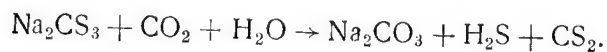
**Формование волокна по сухому способу с последующим
разложением ксантогената целлюлозы разбавленной кислотой**

Опыты формования вискозного волокна по сухому способу были впервые проведены Гофманом [28]. В дальнейшем этот оригинальный и интересный вариант формования вискозного волокна разрабатывался в Чехословакии под руководством Уббелюде, а затем Ланда [29]. Формование волокна по этому способу происходит в результате быстрого испарения воды из прядильного раствора.

При получении волокна по этому методу вискозный прядильный раствор, содержащий 15% α -целлюлозы, подавался сверху в шахту прядильной машины, аналогичную по конструкции шахте машины для производства ацетатного волокна. Нагрев до 150—200° проводился генераторным газом. Скорость формования волокна по этому способу была очень высокая и достигала 400—450 м/мин [29]. Испарение воды из концентрированного прядильного раствора происходит очень быстро, в течение 0,6—1,0 сек. (время, за которое волокно проходит через шахту). При таком кратковременном прогреве не происходит ни деструкции целлюлозы, ни частичного омыления ксантогената.

Так как при формовании вискозного волокна по сухому способу из прядильного раствора испаряется только вода, а все примеси остаются на волокне, то для того, чтобы уменьшить выделение газов при последующем омылении ксантогената действием разбавленных кислот, свежеформованное волокно промывают насыщенным раствором NaCl в эжекторе, а затем в желобе длиной 15 м. В раствор переходят все сернистые соединения и свободный NaOH, находившиеся в прядильном растворе. Из ксантогенатного волокна регенерируется целлюлоза обработкой разбавленным раствором HCl.

Так же как и при других вариантах бескислотного способа, одной из наиболее сложных задач являлась разработка метода регенерации прядильной ванны. Авторы описываемого метода остановились на обработке ванны углекислым газом или выходящим из шахты генераторным газом, содержащим около 3% CO₂. При действии углекислого газа в водной среде происходит разложение триокарбоната с образованием соды и выделением H₂S и CS₂ по схеме:



Выделяющиеся при обработке углекислотой H₂S и CS₂ улавливаются по описанному выше методу. При разложении сернистых соединений, находящихся в отработанной ванне, углекислотой или отработанными газами общий расход кислоты резко сокращается. По данным Ланда [29], общий расход кислоты при работе по этому способу не превышает 0,1 кг на 1 кг волокна.

Получаемое по сухому способу вискозное волокно в виде нити бесконечной длины обладает достаточно высокими свойствами. Разрывная длина в сухом состоянии 17—23 км, в мокром — 6,5—7,2 км; удлинение в сухом состоянии 14—15%, в мокром — 30—35%.

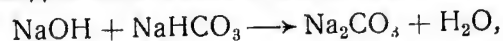
Описанный метод разработан и испытан только в опытных усло-

ниях. Несмотря на ряд трудностей, которые неизбежно встретятся при его осуществлении в производственных условиях как в отношении формования, так и в отношении промывки волокна, по-видимому, этот высокопроизводительный, оригинальный способ, который раньше считался вообще неприемлемым при формовании вискозного волокна, может представить определенный интерес.

Формование волокна на бикарбонатной ванне с последующим омылением ксантогенатного волокна разбавленным раствором щелочи (щелочное формование)

Этот оригинальный метод формования вискозного штапельного волокна разрабатывается в Советском Союзе коллективом исследователей и инженеров под руководством Н. В. Михайлова и В. И. Майборода. Связывание свободного NaOH, находящегося в вискозном растворе, осуществляется бикарбонатом натрия [30].

При взаимодействии NaOH с NaHCO₃ по схеме:

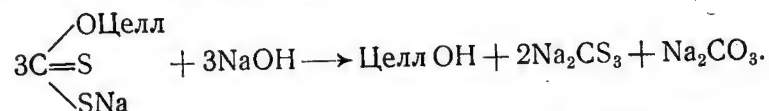


образуется сода, в которой ксантогенат целлюлозы нерастворим. При использовании этого метода формования вискозного волокна в качестве прядильной ванны применяют раствор NaHCO₃ (60—70 г/л), к которому для уменьшения набухания волокна и повышения его механической прочности добавляется Na₂SO₄ (150—260 г/л). Температура прядильной ванны 45—50°, скорость формования 20—30 м/мин.

При получении упрочненного волокна свежесформованное ксантогенатное волокно вытягивается на 50—60%.

Наиболее интересной особенностью этого варианта бескислотного формования является осуществление последующего процесса омыления не в кислой, а в щелочной среде [30]. Если при омылении ксантогената в кислой или даже в нейтральной среде происходит выделение свободного CS₂, то при омылении в щелочной среде это не имеет места. Выделяющийся при омылении ксантогената CS₂ сразу реагирует с NaOH, образуя тритиокарбонат.

Реакция омыления ксантогената целлюлозы в щелочной среде протекает по следующей схеме:

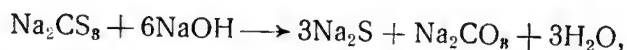


Следовательно, при получении волокна по двухванному способу и последующем омылении его в щелочной среде вредные газы не выделяются ни в процессе формования волокна, ни при последующем омылении ксантогената. Однако омыление в щелочной среде сложных эфиров вообще и ксантогената целлюлозы в частности происходит значительно медленнее, чем в кислой среде. Если омыление ксантогената целлюлозы при действии разбавленного раствора кислоты при 35—40° в результате образования свободной

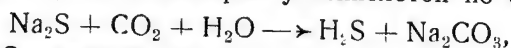
целлюлозоксантогеновой кислоты и ее быстрого разложения может быть осуществлено в течение 30—60 сек., то для омыления ксантогената целлюлозы той же степени этерификации ($\gamma = 20 \div 25$) при действии 0,5—1 %-ного раствора NaOH при 125—130° требуется 40—60 мин. Естественно, что такая, сравнительно длительная обработка не может быть осуществлена в одной или даже нескольких секциях проходного аппарата, как это имеет место при омылении ксантогената целлюлозы в кислой или в нейтральной среде. Для проведения этой операции требуются специальные стационарные аппараты (котлы), в которых и осуществляется под давлением процесс щелочного омыления ксантогената целлюлозы. Необходимость установки специальных автоклавов, в которые периодически загружается ксантогенатное волокно и из которых выгружается гидратцеллюлозное волокно, является одним из основных недостатков этого метода.

При длительной обработке ксантогенатного волокна разбавленным раствором щелочи при повышенных температурах происходит дальнейшее превращение тритиокарбонатов, образующихся при щелочном омылении ксантогената.

В результате взаимодействия тритиокарбоната с NaOH по схеме:



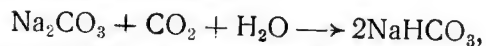
весь тритиокарбонат превращается в Na_2S и Na_2CO_3 . При обработке раствора сернистого натрия углекислотой по схеме:



выделяется H_2S , который окисляется до элементарной серы, используемой вновь для получения CS_2 .

По предложенной Н. В. Михайловым, В. И. Майбородой и В. А. Каргиным схеме, весь CS_2 , который должен был бы выделиться при омылении ксантогената целлюлозы в кислой среде, превращается в H_2S , окисляемый затем до серы. Хотя выделение H_2S происходит не в производственных цехах, а на специальной регенерационной установке, технико-экономическая целесообразность подобного гидролиза CS_2 , который может быть почти количественно уловлен при выделении его в капсьюлированном желобе или барке проходного аппарата, до H_2S , последующего окисления H_2S до серы и повторного использования ее для производства CS_2 не является бесспорной.

Для регенерации прядильной ванны используется углекислота или топочные газы, содержащие значительное количество CO_2 . В результате взаимодействия NaOH с NaHCO_3 в прядильной ванне происходит постепенное накопление соды. При взаимодействии Na_2CO_3 с углекислотой по схеме:



вновь образуется NaHCO_3 , который может быть выделен из раствора и использован для формирования волокна. Сода путем каустификации превращается в NaOH.

При применении этой схемы регенерации обеих ванн расход H_2SO_4 вообще не имеет места.

Волокно, получаемое по щелочному способу, имеет разрывную длину от 15 до 25 км; удлинение его несколько пониженное — от 8 до 20% (в зависимости от степени вытягивания). Для волокна, полученного формованием по щелочному способу, характерна меньшая гигроскопичность и меньшее набухание в воде, чем для обычного вискозного волокна. Потеря прочности в мокром состоянии составляет 40—45%.

* * *

В табл. 60 схематически суммированы основные варианты получения вискозного штапельного волокна по двухванному способу.

Таблица 60

Различные варианты двухванного способа формования вискозного штапельного волокна

Метод	Состав прядильной ванны	Состав ванны для омыления ксантогенатного волокна	Аппаратурное оформление процесса формования и омыления	Примечания
1. Получение стабильного ксантогената целлюлозы	Раствор Na_2SO_4 (200 г/л) и диазосоединения или других реагентов	Омыление не производится	Обычная прядильно-отделочная машина для штапельного волокна	Метод разработан в лабораторных условиях
2. Сульфатаммонийный	250—300 г/л Na_2SO_4 + $(NH_4)_2SO_4$ при 20—30°	25—40 г/л H_2SO_4 при 40—50°	То же	Проверен в полупроизводственных условиях
3. В воронке с большими вытяжками	Вода 60—80° или 20—50 г/л $(NH_4)_2SO_4$	25—40 г/л H_2SO_4 при 40—50°	Прядильная воронка, проходной аппарат	Применялся в производственных условиях
4. Термический (получение волокна ХТ)	5—40 г/л H_2SO_4 + 250—300 г/л Na_2SO_4 + $(NH_4)_2SO_4$	Насыщенный раствор Na_2SO_4	Обычная прядильно-отделочная машина для штапельного волокна	То же
5. Сухой способ формования	Испарение воды из прядильного раствора	25—40 г/л HCl	Прядильная машина для производства ацетатного волокна, эжектор, проходной аппарат	Разработан на небольшой опытной установке
6. Щелочное формование	50—100 г/л $NaHCO_3$ + 200 г/л Na_2SO_4	25—50 г/л $NaOH$ при 120—130°	Прядильная машина для штапельного волокна; котлы, работающие под давлением, для омыления ксантогената	Проверяется в полупроизводственных условиях

7. ТРАНСПОРТ В ПРЯДИЛЬНОМ ЦЕХЕ

Большое значение для дальнейшего повышения производительности труда в прядильных цехах имеет механизация трудоемких операций, в частности транспорта бобин и куличей. На современных заводах вискозного шелка производительностью 20—25 тыс. кг волокна в сутки транспортировка бобин и куличей на ручных тележках совершенно неприемлема. Так, например, на заводе бобинного шелка производительностью 20 тыс.

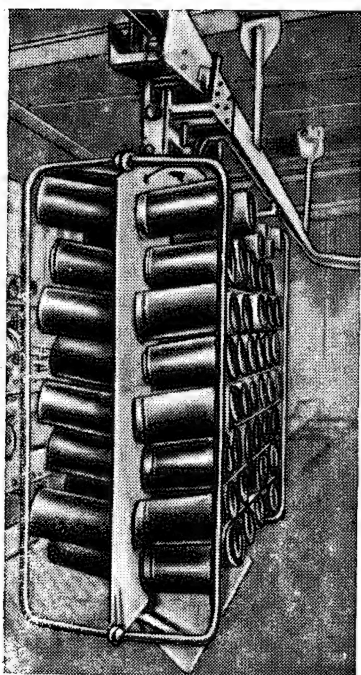


Рис. 101. Механизированный транспорт в прядильном цехе

кг волокна в сутки при работе на бобинах с диаметром 93 мм с прядильных машин в сутки снимают около 200 тыс. бобин, а при работе на бобинах с диаметром 125 мм — 50—70 тыс. бобин. На заводе вискозного центрифугального шелка с той же производительностью в сутки должно быть передано из прядильного цеха на отделку 60—80 тыс. куличей. Наиболее целесообразным решением вопроса транспортировки, обеспечивающим значительное уменьшение расхода рабочей силы в прядильном цехе, является механизация транспортных операций. Механизация транспорта бобин и куличей осуществляется различными путями.

На рис. 101 показан один из видов механизированного транспорта в прядильных и отделочных цехах завода вискозного шелка*. Транспортировка прядильных паковок — куличей или бобин — производится на подвесных грузоведущих конвейерах толкающего типа, проходящих вдоль торцов прядильных машин. Скорость движения конвейера 10 м/мин. Целесообразно в каждом цехе устанавливать отдельный круговой конвейер и ручные передаточные трассы, по которым на роликах подаются прядильные паковки к круговому конвейеру следующего цеха. Пустые бобины на том же конвейере подаются обратно в цех к прядильным машинам. По роликам производится также и подача прядильных паковок от отдельных мест прядильной машины к подвесному конвейеру. Общая длина конвейера — 200—300 м. Мощность мотора на движущемся конвейере, обеспечивающем передачу прядильных паковок

* Подробнее о механизации транспорта см. С. А. Таиров, А. Б. Чачхуани, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955, стр. 450—495.

цехе производительностью 15—200 тыс. кг шелка в сутки, составляет 3,2 квт.

В отделочном цехе прядельные паковки подаются по подвесному конвейеру непосредственно к загрузочным кругам отделочного агрегата типа ОБ или ОК. Выходящие из этого агрегата бобины шелком или куличи поступают на тихоходный ленточный транспортер и подаются им к карусельным отжимным центрифугам или сушилку.

Следовательно, механизация транспорта прядельных или текстильных паковок на заводах вискозного шелка осуществляется преимущественно по следующей схеме: а) установка круговых подвесных конвейеров в отдельных цехах завода, б) подача прядельных паковок или пустых бобин и шпуль к конвейерам из одного цеха в другой или от отделочной машины к конвейеру при помощи люлек.

8. КИСЛОТНАЯ СТАНЦИЯ

Кислотная станция является частью прядельного корпуса. Правильная работа кислотной станции имеет большое значение для обеспечения нормального режима формования и получения высококачественного волокна. Основное назначение кислотной станции — бесперебойное снабжение прядельных машин прядельной ванной установленного состава, прием отработанной ванны с прядельных машин, укрепление ее до нужной концентрации добавлением соответствующих реагентов, фильтрация ванны и нагрев ее до требуемой температуры. На кислотной станции производится также регенерация отработанной прядельной ванны.

Регулирование состава прядельной ванны

В процессе формования состав прядельной ванны значительно изменяется: понижается содержание серной кислоты, увеличивается содержание сульфатов, ванна загрязняется серой. Общий объем ванны в результате разбавления ее водой, находящейся в вискозном растворе, непрерывно увеличивается.

При подкреплении ванны необходимо сохранять постоянный объем ванны. Поэтому весь избыток жидкости, образующийся вследствие разбавления ванны водой, должен отводиться и направляться на регенерацию.

Количество прядельной ванны, поступающей на кислотную станцию для подкрепления, зависит от допускаемой разницы в концентрации кислоты. При разности концентраций в 2—3 г/л на прядельную машину должно быть подано 800—1000 л укрепленной ванны на каждый килограмм получаемого волокна.

Регулирование состава прядельной ванны и ее подкрепление крепкой кислотой и сульфатами производятся в приемных барках или в желобах, отводящих ванну с прядельных машин в приемные барки.

Стекающая с прядельной машины ванна, загрязненная серой, обрывками элементарных волокон и комочками регенерированной

целлюлозы, подвергается фильтрации. Тщательная фильтрация прядильной ванны — обязательное условие обеспечения нормального процесса формования и устранения засорения фильер. Показателем качества фильтрации ванны является ее прозрачность.

Для осветления прядильной ванны, стекающей с прядильной машины, рекомендуется добавлять к ней небольшое количество поверхностноактивных веществ, в частности лаурилпиридинiumsulfата. В присутствии этого реагента происходит агрегация мелко диспергированных сульфидов, продуктов деструкции целлюлозы и элементарной серы, которые затем легко отфильтровываются.

Фильтрация прядильной ванны, стекающей с прядильной машины, осуществляется в барках через слой кварца. Фильтрация ванны производится в закрытых освинцованных фильтрбаках. Поверхность фильтрации фильтрбаков 10—11 м². Фильтрбак промывается один раз в сутки отфильтрованной прядильной ванной.

При фильтрации под давлением прядильная ванна из нижних сборников подается кислотоупорными насосами на фильтры и затем поступает в подогреватель, обычно трубчатый теплообменник, где подогревается до необходимой температуры. Из теплообменников прядильная ванна насосами подается через маностатные бачки на прядильные машины.

Стекающая с прядильных машин ванна самотеком поступает в приемные барки, расположенные ниже прядильной машины. В эти барки из мерников подаются реагенты, необходимые для укрепления ванны. Отсюда центробежными насосами ванна подается на кварцевые фильтры, фильтруется, проходит через теплообменник и затем через фильтрбак поступает снова на прядильные машины.

Для обеспечения передачи больших объемов жидкости самотеком все аппараты, по возможности, располагают один ниже другого (по ходу процесса). Высота здания кислотной станции на современных заводах составляет 12—15 м. В обращении находится объем ванны, обеспечивающий работу прядильных машин в течение 1 часа; следовательно, в течение суток ванна оборачивается 24 раза. Для завода вискозного волокна производительностью 25 тыс. кг волокна в сутки объем циркулирующей ванны составляет около 900 тыс. л.

Все трубопроводы на кислотной станции ранее изготавливались из свинца. В настоящее время применяются преимущественно железные гуммированные трубы, а также трубы из фаолита. Замена свинца при изготовлении трубопроводов, покрытий барок и корыт для прядильной ванны другими, более доступными материалами имеет большое народнохозяйственное значение. Широкое развитие производства синтетических полимеров дает возможность решить эту задачу. Свинец, расходуемый для покрытий и для трубопроводов, может быть заменен изделиями (листами и трубами), изготавливаемыми из поливинилхлорида или из полиизобутилена. Эти материалы могут заменить свинец при рабочих температурах не выше 60°. При более высоких температурах термопластичный поливинилхло-

ид деформируется и начинает частично разрушаться. Трубы больших диаметров, рассчитанные на работу под давлением, могут изготавливаться из стали с внутренней гуммировкой.

Важным вопросом является выбор строительных материалов и конструкций для здания кислотной станции (этажные перекрытия, фундаменты, пол и стены). Железобетонные конструкции необходимо предохранять от попадания на них прядильной ванны, так как бетон быстро разрушается, а железо растворяется при действии серной кислоты. Для предохранения от действия кислот применяют покрытия битумом или пеком. Однако эти изоляционные материалы не вполне отвечают предъявляемым требованиям. Подыскание кислотоупорных материалов для строительных конструкций кислотной станции остается важной и актуальной задачей.

Регенерация прядильной ванны

Чтобы более отчетливо представить значение процесса регенерации прядильной ванны для уменьшения удельного расхода кислоты и солей, приведем суммарные данные, относящиеся к балансу отдельных компонентов прядильной ванны*.

Данные относятся к заводу центрифугального вискозного шелка производительностью 12 тыс. кг волокна в сутки. Расчеты проводились для вискозного прядильного раствора, содержавшего 8% α-целлюлозы и 6,4% NaOH.

1. Суточный баланс воды в прядильной ванне в кг

	На 1 кг волокна	Всего в сутки
Прибыль		
Вода, вносимая прядильным раствором	9,44	113 280
Вода от нейтрализации щелочи	0,33	3 960
Вода, вводимая при добавке реагентов	0,217	2 604
Всего	9,987	119 844
Убыль		
Вода, уносимая нитью из ванны	1,69	20 280
Вода, теряемая от разбрызгивания и утечки ванны	1,099	13 188
Испарение воды	1,85	22 200
Всего	4,639	55 668

Итого прибыль: $119\,844 - 55\,668 = 64\,176$

Следовательно, в сутки должно быть удалено 64 176 кг воды, т. е. 5,3 кг на 1 кг волокна.

* Подробнее расчеты по балансу прядильной ванны см. З. А. Роговин, Технология вискозного волокна, Госхимиздат, 1940, стр. 309—315; А. Н. Ряузов, В. А. Груздев, М. А. Артеменко, Технология искусственного волокна, Гизлегпром, 1949, стр. 210—219.

II. Суточный расход серной кислоты в кг

	На 1 кг волокна	Всего в сутки
На нейтрализацию щелочи	0,894	10 728
Потери от уноса ванны волокном	0,146	1 752
Потери от разбрызгивания и утечки . .	0,174	2 088
Потери с уходящей ванной, сбрасываемой в канализацию	0,720	8 640
Всего	1,934	23 208

Следовательно, удельный расход серной кислоты без регенерации составляет 1,93 кг 100 %-ной кислоты на 1 кг шелка.

III. Суточный баланс сульфата натрия в кг

	На 1 кг волокна	Всего в сутки
Прибыль		
Образуется в результате нейтрализации щелочи, находящейся в вязком растворе	1,3	15 600
Убыль		
От уноса с волокном	0,456	5 472
От разбрызгивания и утечки	0,335	4 020
Потери с уходящей ванной	1,1	13 200
Всего	1,891	22 692
Итого убыль: 22 692—15 600 = 7 092		

Удельный расход сульфата натрия составляет 0,6 кг на 1 кг шелка.

Удельный расход $ZnSO_4$ составляет 0,2 кг на 1 кг шелка.

Из приведенных данных видно, что на каждый килограмм получаемого волокна должно быть удалено из ванны около 5,3 кг воды. Если это количество воды не удалить, а часть ванны спускать в канализацию, то на каждый килограмм волокна дополнительно теряется 0,72 кг серной кислоты, 1,1 кг сульфата натрия и 0,07 кг сульфата цинка.

Регенерация прядильной ванны необходима не только для уменьшения удельного расхода реагентов на 25—30 %, но и для устранения загрязнения и отравления водоемов. При отсутствии регенерации прядильной ванны на заводе вязкого волокна производительностью 25 тыс. кг приходится спускать в сутки около 200 тыс. л раствора (избыток прядильной ванны), содержащего 10—11 % серной кислоты, что совершенно недопустимо.

Таким образом, целью регенерации прядильной ванны является устранение загрязнения водоемов и уменьшение удельного расхода реагентов путем испарения избытка воды и удаления излишка сульфата натрия из упаренного концентрированного раствора кислоты и солей.

Регенерация ванны имеет также большое значение для повышения чистоты и прозрачности ванны и улучшения тем самым условий формирования волокна.

Регенерация прядильной ванны осуществляется в двух вариантах:

- а) частичная регенерация;
- б) полная регенерация.

При частичной регенерации из ванны удаляют не весь избыток воды, которая поступает в прядильную ванну из вязкого раствора, а только часть его. Количество воды, испаряемой при частичной регенерации, определяется требованием сохранения в ванне постоянной концентрации сульфата натрия, необходимой при формировании волокна. Если испарить всю избыточную воду, то в ванне будет накапливаться сульфат натрия в количестве до 0,6 кг на 1 кг волокна. Этот избыток сульфата натрия должен быть удален из упаренного раствора кристаллизацией или другими методами. При частичной регенерации избыточное количество сульфата натрия спускается в канализацию вместе с другими компонентами прядильной ванны, и следовательно, часть реагентов при этом теряется.

При частичной регенерации, для того чтобы замкнуть баланс по сульфату натрия, надо выпарить 50—60% от общего количества избыточной воды, а остальное спускается в канализацию. Естественно, что полная регенерация более целесообразна, и на современных крупных заводах вязкого волокна необходимо стремиться к ее осуществлению.

В табл. 61 приведен удельный расход компонентов прядильной ванны при полной и частичной регенерации и при отсутствии регенерации.

Таблица 61

Удельный расход компонентов прядильной ванны

Реагент	Единица измерения	Удельный расход		
		без регенерации	с частичной регенерацией	с полной регенерацией
Купоросное масло 92,5%-ное	кг/кг волокна	1,93	1,6—1,7	1,3—1,4
Сульфат цинка 52%-ный . . .	То же	0,2—0,25	0,1—0,15	0,05—0,1
Сульфат натрия 98%-ный . . .	"	0,6—0,7	0	0
Избыток ванны, сливаемый в канализацию	л/кг волокна	8	2,5—3,5	0
Избыток воды, удаляемый при регенерации	То же	—	2,5—3	5—6
Количество получаемого 98%-ного сульфата натрия	кг/кг волокна	—	—	0,5—0,6

Общий объем ванны, отправляемой на регенерацию, определяется в основном количеством воды, поступающей в ванну и вязкого раствора. Повышение концентрации ксантогената целлюлозы в вязком растворе имеет большое значение для уменьшения требующейся мощности выпарных установок.

Как показали исследования, проведенные Ф. И. Лаврушиным в отработанной ванне, стекающей с прядильной машины при формировании штапельного волокна и поступающей на регенерацию содержится 0,2 г/л CS_2 и 0,2—0,3 г/л H_2S . После пропускания через ванну, перед поступлением ее в вакуум-выпарные аппараты, небольших количеств сжатого воздуха (80 л на 1 л ванны) при 40—45° количество H_2S и CS_2 , растворенных в ванне, снижается в 20—30 раз. Из газо-воздушной смеси H_2S и CS_2 могут быть уловлены на угле. Количество CS_2 , которое может быть регенерировано из прядильной ванны, составляет 5—6% от общего расхода CS_2 . Возможность улавливания CS_2 и H_2S из прядильной ванны представляет значительный интерес как в отношении уменьшения количества выделяющихся газов, так и в отношении уменьшения удельного расхода CS_2 . Дегазация отработанной ванны в производстве штапельного волокна перед ее регенерацией и улавливание выделяющихся газов являются вполне целесообразным мероприятием.

Для регенерации прядильной ванны предложены различные методы. Испарение избыточной влаги, необходимое как при полной, так и при частичной регенерации, осуществляется:

- а) продувкой горячего воздуха или газов через разбрызгиваемую, предварительно нагретую ванну;
- б) выпаркой в вакуум-аппаратах.

Выделение избытка сульфата натрия из упаренной ванны осуществляется его кристаллизацией из насыщенного раствора. Так как сульфат натрия выделяется в виде десятиводного гидрата ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), то при кристаллизации происходит и удаление некоторого количества воды из раствора.

Наиболее перспективным вариантом регенерации прядильной ванны является электролиз сульфата натрия в кислой среде. Этот метод представляет интерес именно для вязкой промышленности, в которой в значительном количестве расходуется как серная кислота, так и едкий натр. При электролизе сульфата натрия оба эти вещества получают в эквимолярных количествах и могут быть использованы в производстве. При взаимодействии щелочи с серной кислотой в процессе формирования вязкого волокна вновь образуется сульфат натрия, который при электролизе снова дает щелочь и серную кислоту, используемые в производстве. Следовательно, при осуществлении этого метода регенерации создается замкнутый цикл по серной кислоте и щелочи, и расход этих видов сырья сводится только к пополнению неизбежных потерь.

Основное затруднение в реализации этого метода, впервые предложенного и предварительно проверенного советскими исследователями 20—25 лет назад [31], заключается в повышенных расходах электроэнергии и, соответственно, в пониженных выходах по

оку при электролизе сульфата натрия (по сравнению с электролизом хлористого натрия). Этот метод был проверен в полупроизводственных условиях и дал достаточно обнадеживающие результаты [32]. При электролизе сульфата натрия на аноде получается раствор, содержащий 17% H_2SO_4 и 15% Na_2SO_4 , который может быть использован непосредственно в качестве добавок к прядильной ванне. На катоде получается раствор, содержащий 8—10% $NaOH$ и 10—15% Na_2SO_4 , который упаривается до получения 50%-ного раствора $NaOH$. Затем концентрированный раствор $NaOH$ отделяется отстаиванием от выпавшего сульфата натрия.

Дальнейшая разработка этого метода и, особенно, мероприятий по увеличению выходов по току имеет важнейшее значение для рационализации производства вискозного волокна.

Упаривание прядильной ванны. Упаривание производится продуванием воздуха или дымовых газов (так называемый метод контактной выпарки). При упаривании ванны по этому способу отработавшая ванна при температуре 68° подается форсунками в распыленном состоянии в скруббер. Высота испарителей рабочей части скруббера (от сопла форсунки до выхода из скруббера) составляет 10,3 м, внутренний диаметр — 6 м. Снизу в скруббер подаются топочные газы при температуре $400—500^\circ$, которые вместе с испаряемой водой при 65° выходят через верхнюю часть скруббера. Общая высота скруббера 20—22 м. В верхней части его расположен слой керамических колец (так называемый отбойный слой высотой около 4 м).

Скорость прохождения газо-воздушной смеси 1,4 м/сек. Количество ванны, проходящей через скруббер, составляет $250—300 м^3/час$, а количество испаряемой воды — $8 м^3/час$. Вытекающая из скруббера прядильная ванна частично направляется на прядильную машину, а остальное количество поступает на рециркуляцию — через сборный бак снова в скруббер. Этот метод регенерации представляет значительный технико-экономический интерес: исключается расход свинца и других цветных металлов, упрощается монтаж и эксплуатация установки, уменьшается расход тепла.

Упаривание под пониженным давлением. Применение этого метода не только уменьшает расход пара, но и дает возможность значительно снизить температуру кипения воды, благодаря чему уменьшается коррозия материала, из которого сделан выпарной аппарат. Большое значение имеет также повышение производительности аппарата при работе под вакуумом за счет увеличения перепада температуры в аппарате. Для упаривания прядильной ванны могут быть использованы изготовленные из кислотоупорного материала однокорпусные и многокорпусные вакуум-выпарные аппараты, применяемые в различных отраслях промышленности и описанные в специальных курсах. Наибольшее применение благодаря небольшому расходу пара, компактности и высокой производительности получили вакуум-выпарные установки с выносными наклонными подогревателями (рис. 102). Производительность такого аппарата составляет $1,8—2,0 м^3$ испаренной воды в час.

Прядильная ванна непрерывно поступает в подогреватель 2 в котором расположен ряд железных оцинкованных трубок. В межтрубное пространство поступает насыщенный пар низкого давления нагревающий ванну до 50—60°. Подогретая ванна поступает в верхнюю часть вакуум-выпарного аппарата 1, в котором поддерживается вакуум 650—680 мм. При таком вакууме прядильная ванна кипит

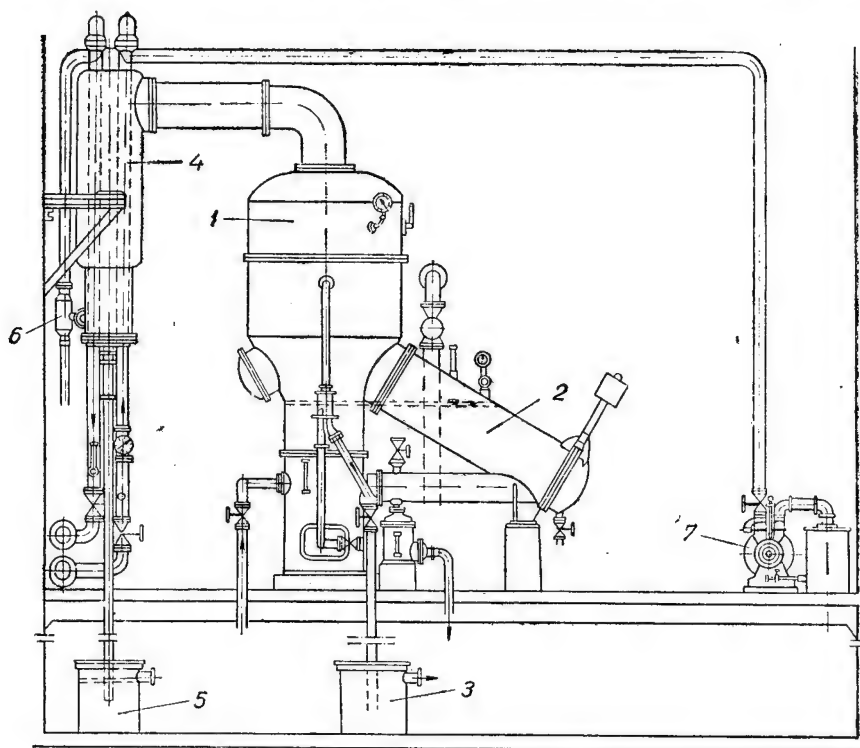


Рис. 102. Вакуум-выпарной аппарат с выносным наклонным подогревателем:

1 — выпарной аппарат; 2 — подогреватель; 3 — барометрический бачок к выпарному аппарату; 4 — конденсатор; 5 — барометрический бачок к конденсатору; 6 — уловитель кислоты; 7 — вакуум-насос

при 50—55° (при нормальном давлении — при 106°). Пары воды через трубу большого диаметра поступают в конденсатор 4 поверхностного или смешивающего типа. В поверхностном конденсаторе по трубкам протекает охлаждающая вода. Пары воды (вторичный пар), проходя в межтрубное пространство, конденсируются, и конденсат через барометрический бачок спускается в канализацию.

Упаренная ванна собирается в нижней части аппарата 1 и через переливной сосуд по барометрической трубе поступает в бачок 3, откуда перекачивается в сборные барки на кислотной станции.

Для улавливания капель кислоты, увлекаемых парами воды, за конденсатором на вакуум-линии устанавливается уловитель 6,

представляющий собой расширенный трубопровод. Благодаря резкому понижению скорости протекания газов в месте расширения трубы капли жидкости стекают на дно сосуда и через гидравлический затвор отводятся в барометрическую трубу и бачок 5. Вакуум-аппарат гомогенно оловинцован.

Расход пара на испарение 1 кг воды в вакуум-аппарате составляет 1,2—1,6 кг. В аппарате в зависимости от его производительности испаряется 600—2000 кг воды в час. При частичной регенерации концентрация кислоты в ванне после упаривания в вакуум-аппарате повышается с 115—120 до 150—160 г/л. Основное затруднение при использовании аппаратов этого типа для выпаривания прядильной ванны — быстрая коррозия нагревательных трубок, изготавливаемых из латуни. Срок службы этих трубок не превышает 5—6 недель. Этот недостаток устраняется при замене латунных трубок графитовыми, пропитанными фенольно-формальдегидной смолой [33].

Применение для упаривания ванны многокорпусных выпарных аппаратов менее целесообразно несмотря на значительно меньший удельный расход пара (0,5—0,6 кг/кг). Основным недостатком многокорпусных установок является более сложное расположение коммуникаций и управление установкой и особенно более сложный ремонт этих аппаратов. На заводах вискозного волокна многокорпусные вакуум-выпарные аппараты не применяются.

При упаривании ванны по любому методу значительно повышается ее прозрачность. Находящаяся в ванне сера при нагревании агрегируется и поэтому легко отфильтровывается.

Кристаллизация сульфата натрия из прядильной ванны. Кристаллизация сульфата натрия при полной регенерации ванны производится в аппаратах, применяемых для кристаллизации солей в различных отраслях химической промышленности.

Кристаллизатор барабанного типа представляет собой барку, выложенную свинцом или другим кислотоупорным материалом. В барку подается прядильная ванна, предварительно охлажденная до 15—18°. В барке установлены три вращающихся горизонтальных барабана, охлаждаемых циркулирующим рассолом. Жидкость, соприкасаясь с поверхностью барабанов, охлаждается и выделяет кристаллы сульфата натрия, которые оседают на поверхности барабанов, а затем снимаются с них скребками. В течение часа жидкость в барке охлаждается до 7—8°. При этой температуре из ванны на дно барки выпадает дополнительное количество сульфата. Производительность установки составляет 1200 кг $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с 1 м² охлаждающей поверхности барабанов. Расход холода около 250 фреон-горий на 1 кг сульфата натрия (при температуре входящего рассола —12°).

Ванна с кристаллами глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) спускается на вакуум-фильтр для отделения кристаллов от жидкости. Раствор направляется снова на кислотную станцию. Выделение кристаллов может быть осуществлено и на барабанах с пароструйными насосами, работающими по принципу эжекции. Температура упаренной прядильной ванны, поступающей в кристаллизатор, составляет

40—45° и в результате работы пароструйных насосов снижается до 16°. Охлажденная ванна поступает во второй кристаллизатор где температура дополнительно снижается до 10°. Выпадающие кристаллы отделяются на вакуум-фильтрах.

Задача использования выделяющегося сульфата натрия более сложна. При наличии установок для электролиза эта задача решается наиболее просто — отжатый сульфат поступает на электролиз.

Существенный интерес может представить следующий метод использования сульфата натрия, реализованный на ряде заводов вискозного волокна в некоторых странах [34]:

а) выделяемый из ванны $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ обрабатывается HCl — получается 32%-ный раствор H_2SO_4 , а также NaCl , который выпадает из раствора;

б) NaCl подвергается электролизу по ртутному способу;

в) образовавшийся 32%-ный раствор H_2SO_4 обрабатывается смесью хлора (выделяющегося при электролизе NaCl) и сернистого газа. В результате обработки повышается концентрация H_2SO_4 в растворе — получается 57%-ный раствор H_2SO_4 и HCl , который используется для повторной обработки сульфата натрия.

Такой метод использования избыточного Na_2SO_4 для получения H_2SO_4 и NaOH , применяемых снова в вискозной промышленности, может иметь в ряде случаев технико-экономические преимущества перед электролизом Na_2SO_4 .

Во всех других случаях сульфат натрия должен быть отмыт от небольших количеств удержанной кислоты и высушен.

После такой обработки сульфат натрия может быть использован в различных отраслях промышленности, в частности в стекольной.

При полной регенерации прядильной ванны должны быть предусмотрены аппараты для промывки и сушки кристаллов сульфата натрия.

9. МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВИСКОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Как уже указывалось, в процессе формирования волокна по одному из способов, в результате разложения серной кислотой ксантогената целлюлозы и примесей, выделяются значительные количества сероуглерода и сероводорода. Оба эти вещества токсичны. Сероуглерод является наркотическим ядом, сильно действующим на нервную систему. По силе действия сероуглерод может быть сопоставлен с хлороформом и хлоралгидратом. Сероуглерод проникает в организм при вдыхании или через кожу. При длительных хронических отравлениях сероуглеродом наблюдаются ослабление зрения, частые головокружения, вялость, ухудшение памяти и внимания. В отдельных случаях может иметь место поражение центральной нервной системы.

Наличие сероуглерода в воздухе в количестве 1—1,2 мг/л вызывает через несколько часов головную боль, а наличие 2,5 мг/л при

действии в течение 1,5—2 час. — расстройство нервной системы. Хроническое отравление может иметь место при длительном действии воздуха, содержащего 0,1—0,15 мг/л сероуглерода. По существующим нормам предельно допустимая концентрация сероуглерода в воздухе составляет 0,01 мг/л.

Сероводород также является ядовитым газом. В кровь сероводород проникает исключительно через дыхательный тракт. Хроническое отравление сероводородом имеет место при концентрации его в воздухе свыше 0,04 мг/л. Концентрация выше 0,8 мг/л опасна для жизни. Концентрация сероводорода в воздухе выше 0,03 мг/л может вызвать местные раздражения слизистой оболочки и заболевание глаз (конъюнктивит). Конъюнктивит был раньше одним из профессиональных заболеваний прядильщиков. Понижение концентрации сероводорода в воздухе является основным методом устранения этого вида заболеваний. В Советском Союзе в результате осуществления ряда мероприятий конъюнктивит среди рабочих прядильных цехов полностью ликвидирован. Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе по существующим у нас нормам составляет 0,01 мг/л. Наличие сероводорода в воздухе становится быстро заметным благодаря специфическому запаху, который можно ощущать уже при концентрации сероводорода в воздухе 0,0003 мг/л.

Естественно, что в стране социализма, где забота о человеке стоит в центре внимания Партии и Правительства, задачи борьбы с вредностью производства и профессиональными заболеваниями решаются значительно более широко и радикально, чем в капиталистических странах. Увеличивающиеся размеры производства вискозного волокна повышают значение этой проблемы не только в отношении оздоровления работы в цехах, но особенно в отношении обезвреживания окружающей местности. Достаточно указать, что при работе комбината вискозного волокна, производящего 100 тыс. кг волокна в сутки (а такая мощность завода при существующих масштабах производства не является максимальной), при отсутствии улавливания газов ежедневно в атмосферу выделялось бы около 20—24 тыс. кг сероуглерода и 4—8 тыс. кг сероводорода, чтобы стало понятным, насколько велико значение проблемы обезвреживания вискозного производства.

В дальнейшем проблема полного обезвреживания вискозного производства будет приобретать все большее значение. Возможность строительства заводов вискозного волокна большой мощности, что является целесообразным в технико-экономическом отношении, а в дальнейшем, вероятно, и вообще развитие вискозной промышленности будут определяться тем, насколько полно и рационально будет решена проблема обезвреживания производства вискозного волокна. Поэтому данная проблема является в настоящее время важнейшей и центральной среди других крупных вопросов реконструкции и рационализации производства вискозного волокна.

При применяемой в настоящее время системе централизованной вентиляции в производстве вискозного шелка на одну фильеру подается 1—2 м³ воздуха в минуту. Следовательно, расход воздуха

для вентиляции прядильного цеха составляет 600—1500 м³ на 1 к. волокна, а для завода производительностью 25 тыс. кг — около 15—30 млн. м³ в сутки. Естественно, что для подачи такого количества воздуха требуется очень большой расход электроэнергии. Как правило, расход на вентиляцию составляет около 25—30 % от общего расхода электроэнергии на заводе вискозного волокна.

Не менее значителен расход пара на вентиляцию. В прядильные цехи для обеспечения нормальных условий работы необходимо подавать воздух с определенной температурой и влажностью (во избежание выкристаллизовывания солей на волокне). Как правило, в цех подается воздух при температуре 24°, который необходимо увлажнять до влажности 70—80 %, а в зимнее время подогревать. Расход пара на вентиляцию прядильных цехов составляет около 60 % от общего расхода пара на заводе вискозного волокна. Следовательно, уменьшение общего количества выделяющихся газов (и соответственно уменьшение количества подаваемого воздуха для вентиляции) имеет также и большое экономическое значение для заводов вискозного волокна.

Обезвреживание вискозного производства требует решения двух задач:

1. Обезвреживание или резкое уменьшение вредности в производственных цехах. Выделение газов, особенно паров сероуглерода, имеет место не только в прядильном цехе. Часть сероуглерода, удержанного волокном, выделяется на последующих стадиях технологического процесса, например при промывке волокна, запаривании центрифугального шелка, а при производстве штапельного волокна — иногда даже при его сушке. Поэтому необходимо разработать и осуществить мероприятия по уменьшению вредности работы не только в прядильном цехе, но и в текстильных цехах.

2. Устранение выделения газов в окружающую местность.

Наиболее правильным решением обеих частей проблемы является осуществление методов производства волокна, при которых уменьшается общее количество выделяющихся газов и, следовательно, уменьшается количество газов как выделяющихся в цехе, так и выбрасываемых в атмосферу.

Рассмотрим кратко основные мероприятия, предложенные для решения указанных задач.

Уменьшение выделения вредных газов при формовании волокна

Для решения этой задачи предложены следующие методы:

- а) уменьшение количества сероуглерода при ксантогенировании;
- б) формование волокна по двухванному способу (бескислотное формование).

Уменьшение количества сероуглерода при ксантогенировании. При уменьшении общего количества сероуглерода, расходуемого в технологическом процессе, уменьшаются количества сероуглерода и сероводорода, выделяющихся в процессе формования.

Условия, при которых может быть осуществлено это мероприятие, связанное с понижением температуры растворения и переходом

с формированию волокна из зрелых вискозных растворов, были рассмотрены выше (стр. 301). При понижении температуры растворения до $0-5^{\circ}$ и применении для формирования растворов со зрелостью 6—7 мл по NH_4Cl расход сероуглерода может быть уменьшен на 25—40%. Разработка этого мероприятия и проверка его в производственных условиях представляют большой интерес.

Формование волокна по двухванному способу. Принцип этого метода и его преимущества в отношении значительного уменьшения вредности изложены выше (стр. 398). При осуществлении любого из вариантов этого метода выделение CS_2 и H_2S на прядильной машине и вообще в производственных цехах почти не имеет места. Значительно уменьшается количество газов, выделяющихся в окружающую местность, особенно при реализации так называемого щелочного метода формования волокна.

Уменьшение вредности в производственных цехах

Эта задача заключается: а) в уменьшении вредности в прядильных цехах и б) в уменьшении вредности в текстильных цехах (при промывке волокна).

Основным и радикальным методом решения этой задачи является максимально возможное улавливание выделяющихся газов, в первую очередь CS_2 . В этом отношении за последние годы достигнуты значительные успехи.

Для того чтобы наметить пути решения задачи уменьшения вредности в прядильных цехах, необходимо знать общее количество выделяющихся газов (сероуглерода и сероводорода) и главным образом места их выделения на прядильной машине.

Некоторые данные, характеризующие выделение газов, приведены в табл. 62.

Таблица 62

Выделение сероводорода и сероуглерода в процессе формования вискозного шелка *

Место выделения газов из волокна	Сероуглерод		Сероводород	
	в кг на 100 кг шелка	в % от коли- чества, посту- пившего на формова- ние	в кг на 100 кг шелка	в % от общего количества
В ванне	1,35	5,5	0,75	21,1
Над ванной (до центрифуги)	3,5	13,5	2,5	70,4
В центрифуге	20,5	73,4	0,26	7,3
При стоянии кулича в цехе	1,6	5,9	0,03	0,9
В парилке	0,38	1,6	0,01	0,3
Остается в куличе после парилки	0,02	0,1	—	—
Всего	27,35	100	3,55	100

* Центрифугальное формование без пластификации.

Данные, приведенные в табл. 62, позволяют сделать следующие выводы:

1) при формировании вискозного раствора нормальной зрелости (12—14 мл по NH_4Cl) количество выделяющегося сероводорода в 7—8 раз меньше количества сероуглерода;

2) места выделения основного количества сероводорода и сероуглерода на прядильной машине различны.

Основное количество сероводорода (до 90%) выделяется до поступления волокна на бобину или в центрифугу. Количество сероуглерода, выделяющегося до поступления волокна в центрифугу, невелико и не превышает 20—30% от общего количества выделяющегося сероуглерода. Остальное количество сероуглерода остается в волокне и выделяется в основном при нахождении волокна в центрифуге. В волокне, снимаемом в виде кулича с прядильной машины, содержится 1—2% сероуглерода (от веса волокна). В отдельных случаях количество сероуглерода в волокне доходит до 5—6%.

Количество сероуглерода, находящегося в волокне, может существенно изменяться в зависимости от общего номера волокна, скорости формирования, зрелости вискозного раствора и т. д. Чем ниже общий номер волокна, выходящего с прядильной машины, тем больше количество сероуглерода, остающегося в волокне. При формировании штапельного волокна количество сероуглерода, остающегося в волокне, выходящем с прядильной машины, составляет 60—70% от общего количества выделяющегося сероуглерода. На количество сероуглерода, остающегося в волокне, сильно влияет наличие процесса пластификации на прядильных машинах. При пластификации нити горячей водой происходит дополнительное выделение сероуглерода из волокна, и количество сероуглерода, оставшегося в волокне, соответственно уменьшается. Так, например, по данным З. Ф. Кипершлага, если при формировании вискозного шелка по центрифугальному способу без пластификации в центрифугу поступает нить, содержащая 18—22% сероуглерода от веса волокна (т. е. 50—60% от количества сероуглерода, примененного при ксантогенировании), то при проведении пластификации содержание сероуглерода в волокне не превышает 15—17%.

При получении кордной нити условия выделения газов несколько изменяются. В табл. 63 приведены данные Кипершлага и Александровой о выделении сероуглерода и сероводорода на отдельных участках при формировании вискозной кордной нити на машинах непрерывного процесса.

При получении кордной нити на полностью капсюлированных машинах непрерывного процесса выделения газов в цехе почти не происходит. При формировании нити на этих машинах выделение сероуглерода происходит на нескольких роликах или секциях цилиндров. Поэтому на машине не имеется мест концентрированного выделения газов, где концентрация CS_2 превышает 1—2 г/см³, что значительно затрудняет регенерацию сероуглерода.

При получении шелка по бобинному методу в волокне после съема бобины с прядильной машины остается около 17—18% CS_2

т веса волокна. Еще более значительное количество сероуглерода остается, как уже указывалось, в штапельном волокне при выходе жгута с прядильной машины. Наличие такого количества сероуглерода в волокне дает возможность осуществить регенерацию его при последующей обработке волокна горячей водой (стр. 456).

Т а б л и ц а 63

**Выделение сероводорода и сероуглерода в процессе
формования кордной нити ***

Место выделения газов из волокна	Сероуглерод		Сероводород	
	в кг на 100 кг волокна	в % от коли- чества, поступившего на формова- ние	в кг на 100 кг волокна	в % от общего количества
В прядильной ванне и над ванной	4,67	17,8	6,1	86,5
В пластификационной ванне .	10,6	39,0**	0,55	7,8
На прядильной машине в кули- чах или на промывных ро- ликах	11,6	42,5	0,41	5,8
Остается в нити после пря- дильной машины	0,49***	1,82	—	—

На основании приведенных данных можно наметить основные мероприятия, осуществление которых уменьшает вредность работы в прядильных цехах:

1. Прядильный цех должен быть оборудован мощной системой приточно-вытяжной вентиляции. Воздух отсасывается непосредственно от мест выделения газов. Приточная вентиляционная система подает в цех свежий, подогретый и увлажненный воздух.

Количество подаваемого и отсасываемого воздуха зависит от общего номера волокна, от скорости формования, а также в значительной степени от рациональности применяемой системы приточно-вытяжной вентиляции. Так, например, путем изменения системы отсоса газов количество воздуха, отсасываемого из гнезда центрифуги, может быть значительно уменьшено.

2. Прядильные машины и все другие машины и аппараты, на которых имеет место выделение газов, должны быть закапсулированы. При капслюляции прядильные машины, являющиеся источником выделения вредных газов, изолируются от остального помещения установкой специального капсюля (съемная рама с небьющимся стеклом), из-под которого производится вытяжка вредных газов.

* Формование с пластификацией. В вискозном растворе содержится 28,5 кг сероуглерода на 100 кг целлюлозы.

** В пластификационной ванне остается некоторое количество CS_2 , который может быть отогнан из ванны при повышении температуры и уловлен аналогично тому, как это осуществляется в ряде случаев при регенерации прядильной ванны.

*** В нити перед сушкой.

В этих условиях возможность диффузии газов в цех уменьшается и одновременно повышается концентрация сероуглерода и сероводорода в вентиляционных газах.

При капсюляции прядильных машин концентрация сероуглерода и сероводорода в цехе снижается в 2—3 раза. Капсюль, устанавливаемый на прядильной машине, должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) капсюль не должен затруднять обслуживание машины;
- 2) он не должен быть тяжелым, чтобы подъем и опускание его могли проводиться достаточно просто и быстро;
- 3) смотровые стекла в капсюле, через которые ведется наблюдение за процессом формования, не должны запотевать.

Длительный опыт работы на капсюлированных прядильных машинах показывает, что при правильной конструкции рамы производительность труда прядильщиков не снижается.

При капсюляции машин количество воздуха, подаваемого для вентиляции, может быть уменьшено в 1,5—2 раза. Однако при этом могут ухудшаться условия труда прядильщиков в тот период, когда им приходится работать с открытыми капсюлями (съем бобин, заправка нитей при выгрузке куличей, смена фильер и т. д.). Для устранения этого недостатка целесообразно, особенно при получении кордной нити по непрерывному способу, во время формования (при закрытом капсюле) подавать пониженное количество воздуха, а во время заправки (при частично открытом капсюле) подавать дополнительное количество воздуха.

При использовании этого принципа — так называемого принципа двойного отсоса, предложенного советскими исследователями, концентрация CS_2 в газо-воздушной смеси при подаче небольшого количества воздуха может быть увеличена до 3 г/м³. При такой концентрации CS_2 в газо-воздушной смеси он может быть почти полностью сорбирован на активированном угле, аналогично тому, как это осуществлено в последние годы при регенерации CS_2 , отсасываемого из кружки на центрифугальных машинах.

3. Для уменьшения количества отсасываемого воздуха и, следовательно, уменьшения расхода электроэнергии и пара желательно применять децентрализованный отсос воздуха от различных мест выделения газов. Как уже указывалось, при формовании нити на центрифугальной прядильной машине основное количество сероуглерода выделяется в прядильной центрифуге. Если провести герметизацию гнезда центрифуги и обеспечить местный отсос паров сероуглерода из гнезда, то можно резко уменьшить количество воздуха, подаваемого на вентиляцию, и одновременно значительно повысить концентрацию паров сероуглерода в отсасываемой газо-воздушной смеси.

Проведенные опыты показали, что концентрация CS_2 в газо-воздушной смеси, отсасываемой из герметизированного прядильного гнезда, может быть повышена до 3—7 г/м³. При таком повышении концентрации становится практически возможной регенерация сероуглерода из газо-воздушной смеси на активированном угле и тем

самым уменьшение количества сероуглерода, выделяющегося в атмосферу.

Такой метод регенерации разработан Кипершлаком, Барочиной и Артамасовой [35]. Эффективное и экономически целесообразное проведение этого процесса возможно при условии, если концентрация CS_2 в газо-воздушной смеси превышает 3 г/м^3 . Так как в этой смеси, кроме CS_2 , находятся брызги осадительной ванны, H_2S и водяные пары, то перед поступлением в адсорбер смесь должна быть предварительно очищена. С этой целью газо-воздушную смесь, отсасываемую из герметизированного прядильного гнезда, направляют в нейтрализатор, где она проходит через разбавленный раствор $NaOH$ ($5-6 \text{ г/л}$), охлажденный до $8-10^\circ$. В этом растворе поглощается H_2S и небольшое количество кислоты, находящейся в виде брызг, а газо-воздушная смесь охлаждается и затем поступает в адсорбер. В качестве сорбента применяется активированный уголь марок АГ2 и АГ3.

После прохождения через нейтрализатор содержание H_2S в газо-воздушной смеси снижается в $10-20$ раз — с $0,057$ до $0,002 \text{ г/м}^3$.

По окончании процесса сорбции через адсорбер продувают азот для снижения содержания кислорода в аппарате до 5% и уменьшения тем самым возможности взрыва. Отгоняемая при десорбции смесь паров H_2S и CS_2 конденсируется и затем разделяется. Влажность угля после сушки перед повторным процессом сорбции должна быть не выше $5-6\%$. По данным Кипершлака, Барочиной и Артамасовой, при улавливании CS_2 по этому методу регенерируется на угле около 35% CS_2 от израсходованного при ксантогенировании. Этот метод, рациональный и эффективный как в отношении уменьшения удельного расхода CS_2 , так и с точки зрения снижения количества газов, выделяющихся в окружающую местность, безусловно должен получить широкое распространение на заводах вискозного центрифугального шелка.

Количество воздуха, подаваемого на прядильную машину, при системе децентрализованного отсоса значительно понижается, что обуславливает уменьшение расхода электроэнергии и пара.

Советскими инженерами разработана рациональная конструкция герметизации прядильного гнезда [36]. На рис. 103 приведена схема круглого прядильного гнезда, герметизированного путем создания гидравлических затворов в верхней и нижней частях гнезда. Эта конструкция, предложенная И. П. Сахаровым, может быть применена на всех прядильных центрифугальных машинах. Осуществление системы раздельного отсоса от поверхности ванны и прядильных дисков (повышенный расход воздуха и низкая концентрация газов в газо-воздушной смеси) и от герметизированных прядильных центрифуг (пониженный расход воздуха, сравнительно высокая концентрация сероуглерода в газо-воздушной смеси с последующей регенерацией CS_2 из этой смеси) является важной и актуальной задачей, которая должна быть решена в производственных условиях в ближайшее время.

Наиболее полно регенерация CS_2 может быть осуществлена в производстве штапельного волокна. Для характеристики возможностей, имеющих в этом отношении, приведем схематически баланс CS_2 , выделяющегося при формировании вискозного штапельного волокна (табл. 64).

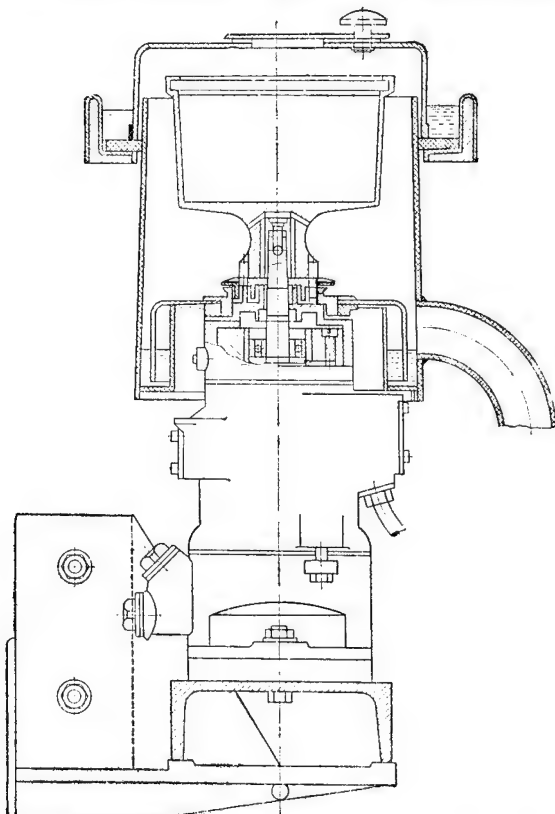


Рис. 103. Установка центрифуги с круглым герметизированным гнездом

В вискозном растворе, поступающем на формирование, содержится 75—80% CS_2 от израсходованного при ксантогенировании. Остаточное количество в результате побочных процессов при этерификации и созревании переходит в H_2S .

При правильном проведении регенерации из жгута может быть регенерировано до 50—55% от общего количества CS_2 . Если учесть, что при регенерации прядильной ванны может быть дополнительно уловлено до 5% CS_2 , то общее количество регенерированного сероуглерода может быть доведено до 55—60% от израсходованного CS_2 или до 70—75% от общего количества CS_2 , выделяющегося в процессе формирования. Осуществле-

ние этого мероприятия, которое может быть практически реализовано в ближайшие годы, с одновременным поглощением H_2S из газо-

Таблица 64
Баланс CS_2 , выделяющегося при формировании штапельного волокна

Место содержания сероуглерода	% от израсходованного CS_2	% от общего количества выделяющегося CS_2
Удерживается жгутом	55—60	70—75
Находится в прядильной ванне	5	6,5
Выделяется в газо-воздушной смеси	15—20	20—24

воздушной смеси раствором NaOH в значительной степени решает проблему обезвреживания производства вискозного штапельного волокна по однованному способу.

В табл. 65 приведены основные данные об условиях регенерации CS₂ при получении вискозного волокна различных видов по однованному способу.

Таблица 65

Условия регенерации CS₂ при получении вискозного волокна по однованному способу

Волокно	Место улавливания	Метод улавливания	Количество уловленного CS ₂ в % от израсходованного	Примечание
Вискозный шелк центрифугальный	Капсюлированная центрифуга (прядильное гнездо)	Рекуперация на активированном угле	30—35	Необходима тщательная герметизация прядильного гнезда
Вискозный шелк бобинный	Ящики для промывки шелка на бобинах или аппарат ОБ	Конденсация из газо-воздушной смеси или рекуперация на угле	30—40	—
Вискозная жордняя нить (на машинах непрерывного процесса)	Пока регенерация не осуществлена. Нет места на машине, где выделяется основное количество газов. При применении системы двойного отсоса может быть уловлено на угле 30—40%.			
Штапельное волокно	Желоб, где производится обработка волокна горячей водой	Конденсация паров	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> <div style="border-left: 1px solid black; height: 40px; margin: 0 5px;"></div> <div style="border-left: 1px solid black; height: 40px; margin: 0 5px;"></div> </div> <div> <div>35—45</div> <div>40—50</div> </div> </div>	<div>При расположении регенерационной установки в отдельном помещении на расстоянии 40—50 м от желоба прядильно-отделочного агрегата</div> <div>При расположении регенерационной установки в прядильном цехе на расстоянии 5—10 м от желоба прядильно-отделочного агрегата</div>

О мероприятиях по устранению выделения сероуглерода и уменьшению вредности в текстильных цехах (при промывке бобин с шелком, промывке штапельного волокна и сушке) см. гл. XIII.

Обезвреживание окружающей местности

Газы, отсасываемые в прядильном цехе, выбрасываются в атмосферу, загрязняя воздух в районе, окружающем завод вискозного волокна. При централизованном отсосе эти газы имеют, по

данным Б. В. Шафранова, В. Д. Кранцфельда, Л. Ф. Глебовой и Е. С. Таратуты [37], следующий состав (табл. 66).

Таблица 66

Содержание CS_2 и H_2S в газо-воздушной смеси, отсасываемой из прядильного цеха

Вид волокна	Концентрация в мг/м^3	
	CS_2	H_2S
Бобинный шелк	150—200	40—50
Центрифугальный шелк	150—200	—
Кордная нить (на машинах непрерывного процесса):		
отсос из прядильной части	48—50	27—30
" " отделочной "	500	13
" от сушильных роликов	8	—

Одновременно выделяется 0,9—1 мг/м^3 сернистого газа, который получается в результате разложения сульфита и гипосульфита, имеющих в вязком растворе.

При больших размерах производства количество газов, выбрасываемых в атмосферу, настолько увеличивается, что строительство жилых домов на расстоянии менее 1—2 км от завода запрещается вследствие относительно высокой концентрации вредных газов в воздухе. Наличие сероводорода в воздухе может быть установлено по специфическому запаху около завода вязкого волокна, на котором не производится очистка вентиляционных газов. Однако на расстоянии 1 км от завода сероводорода в воздухе в заметных количествах уже не обнаруживается, в то время как сероуглерод содержится еще в заметном количестве.

При выбрасывании загрязненного воздуха в атмосферу могут ухудшаться и условия работы в цехе, так как загрязненный воздух может подаваться вместе с приточным воздухом в цех, в результате чего концентрация газов в цехе повысится.

Указанные обстоятельства обуславливают необходимость разработки мероприятий по обезвреживанию воздуха в окружающей местности. Эта задача может быть решена различными путями, а именно: а) уменьшением общего количества выделяющихся газов, б) улавливанием выделяющихся газов, в) окислением газов, г) уменьшением концентрации газов путем увеличения площади их рассеивания.

Возможность уменьшения количества выделяющихся газов была рассмотрена выше.

Улавливание выделяющихся газов. Улавливание газов из газо-воздушной смеси представляет существенный интерес не только с точки зрения решения основной задачи — обезвреживания местности, но и с точки зрения уменьшения удельного расхода сероугле-

юда. Улавливание этих газов значительно усложняется специфическими особенностями поглощения сероуглерода и сероводорода из газо-воздушной смеси, отсасываемой из прядильного цеха, по сравнению с поглощением газов из других газо-воздушных смесей. Эти особенности заключаются в следующем:

- 1) очень низкая концентрация сероуглерода и сероводорода (не более 1 г/м^3) в газо-воздушной смеси (при наличии централизованного отсоса) — в десятки раз меньше, чем в других газо-воздушных смесях, из которых производится улавливание газов;

- 2) большие количества отсасываемого воздуха;

- 3) высокая влажность газо-воздушной смеси;

- 4) наличие нескольких газов (H_2S , CS_2 , SO_2 и CO_2) в смеси.

Основным условием, обеспечивающим возможность улавливания газов из газо-воздушной смеси, является повышение концентрации газов в смеси. Это требование осуществляется, как уже указывалось, при раздельном отсосе газов с различных мест прядильной машины.

Улавливание газов из газо-воздушной смеси может быть осуществлено обычными методами, используемыми для этой цели: абсорбцией и адсорбцией. Метод адсорбции может быть использован для улавливания сероводорода и сероуглерода из газо-воздушной смеси, содержащей не менее $3\text{--}4 \text{ г/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ и CS_2 . При применении метода абсорбции минимальная концентрация газов в газо-воздушной смеси должна быть увеличена до $15\text{--}30 \text{ г/м}^3$.

В качестве абсорбентов могут быть применены минеральные масла или первичные амины. Систематических опытов по абсорбции сероуглерода из газо-воздушной смеси этими реагентами пока не имеется.

Для улавливания H_2S из газо-воздушной смеси на ряде заводов эту смесь пропускают через $10\text{--}15\%$ -ный раствор NaOH (используется обычно канализационная щелочь). Полученный раствор NaSH и Na_2S после соответствующего разбавления применяется для десульфурации волокна.

В качестве адсорбента при улавливании сероуглерода и сероводорода наиболее целесообразно применять активированный уголь. Если при наличии в газо-воздушной смеси только сероуглерода применение этого адсорбента вполне приемлемо, то при поглощении газов из смеси, содержащей сероуглерод и сероводород, появляется затруднение, заключающееся в частичном окислении сероводорода на угле до серы, которая забивает поры угля и снижает его поглощательную способность. Для обеспечения нормального поглощения газов уголь необходимо периодически очищать от серы.

Для этой цели могут быть применены два метода:

- а) обработка угля сероуглеродом, который растворяет серу; сероуглерод с растворенной в нем серой сливается, и растворенная сера может быть регенерирована;

- б) обработка угля $12\text{--}15\%$ -ным раствором сернистого аммония, который, реагируя с серой, дает многосернистый аммоний.

Однако более просто указанные затруднения могут быть устранены предварительным улавливанием сероводорода, находящегося в газо-воздушной смеси, раствором едкого натра.

Большое значение для уменьшения количества газов, выделяющихся в атмосферу, имеет улавливание сероуглерода, удаляемого с волокна при промывке.

Окисление газов. Для окисления газов могут быть использованы два метода: а) озонирование газов и б) сжигание газов в топках паровых котлов.

При действии озонированного воздуха сероводород окисляется до сернистого газа, а сероуглерод частично окисляется до сернистого и углекислого газов. Очистку воздуха по этому способу производят пропусканием воздуха, отсасываемого из прядильного цеха, через специальные озонаторы. Эти аппараты состоят из чугунной освинцованной рамы, содержащей 40—50 алюминиевых электродов. Для питания озонаторов применяется переменный ток в 8500 в, 50 периодов в секунду. Воздух проходит через решетки озонаторов и затем вместе с продуктами окисления поступает в промывную башню, орошаемую слабым раствором щелочи (для связывания SO_2). Этот метод принципиально приемлем, но стоимость очистки воздуха по этому способу до настоящего времени слишком высока. Необходимо также дополнительное улавливание щелочью сернистого газа, образующегося при окислении сероводорода и сероуглерода.

Окисление вредных газов может быть достигнуто сжиганием их в топках паровых котлов. При высокой температуре сероводород и сероуглерод полностью окисляются кислородом воздуха. Промышленное осуществление этого метода не представляется, однако, возможным, так как количество воздуха, отсасываемого из прядильного цеха, даже при наличии капсюляции значительно превышает количество воздуха, подаваемого в топку паровых котлов. Кроме того, серная кислота, увлекаемая в некотором количестве газо-воздушной смесью, корродирует колосниковые решетки в топках и трубы котлов. Этот метод очистки воздуха от газов не получил практического применения.

Рассеивание газов. Одним из наиболее часто рекомендуемых методов понижения концентрации вредных газов в окружающей местности является увеличение высоты вентиляционной трубы, через которую газо-воздушная смесь отводится из прядильного цеха в атмосферу. Чем выше труба, тем больше площадь рассеивания газов (CS_2 и H_2S тяжелее воздуха) и тем ниже концентрация их в атмосфере. С этой целью высоту вентиляционной трубы доводят до 100—150 м. При применении этого метода концентрация сероуглерода и сероводорода в атмосфере понижается, однако соответственно увеличивается площадь распространения газов, и поэтому действие газов, хотя и более низкой концентрации, становится заметным на значительно большем расстоянии от завода.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Treiber, N. Kern, W. Fellenberg, W. Lang, Monatshefte f. Chemie, **83**, 260 (1952).
2. I. Preston, J. Soc. Chem. Ind., **50**, T. 199 (1931).
3. W. Schramek, E. Lehmisch, Koll. chemische Beihefte, **48**, 93 (1938).
4. F. Morehead, W. Sisson, Text. Res. J., **15**, № 12, 443 (1945).
5. P. H. Hermans, Text. Res. J., **18**, 9 (1948).
6. I. Preston, G. Josche, Koll. Z., **122**, № 1, 6 (1954).
7. P. H. Hermans, Koll. Z., **122**, № 1, 1 (1951).
8. A. Wehrung, Reyon, Zellwolle, **30**, № 10, 524 (1952).
9. Hubert, Matthes, Weisbrod, Koll. Z., **98**, 193 (1942).
10. З. А. Роговин, Н. С. Волкова, Г. Г. Фингер, «Текстильная промышленность», № 4, 15 (1954).
11. С. Н. Данилов, Н. Ф. Гинце, ПОХ, **5**, 736 (1938).
12. В. В. Николаев, «Технический бюллетень ГУИВ», № 2, 34 (1936).
13. А. И. Меос, Е. М. Лев, ПОХ, **9**, 398 (1936).
14. W. Ratter, Reyon, Zellwolle, **32**, № 11, 680 (1954).
15. Rayon Textile Monthly, **28**, 12, 59 (633) (1947).
16. З. А. Роговин, Н. В. Шулятикова, Л. А. Городецкая, «Текстильная промышленность», № 7, 20 (1956).
17. N. Drisch, L. Soer, Text. Res. J., **23**, № 8, 513 (1953). (Перевод этой статьи см. в сборнике «Химия и технология искусственных волокон», ИЛ, 1955, стр. 70—84.)
18. S. Tachikawa, Rayon a. Synthetic Text., **32**, № 3, 31—33, 48, 68 (1951).
19. S. Tachikawa, Rayon a. Synthetic Text., **32**, № 7, 32, 42, 44, 45, 46 (1951).
20. S. Tachikawa, Rayon a. Synthetic Text., **32**, № 11, 34 (1951).
21. S. Tachikawa, Modern Textiles Magazine, 67 (July, 1953).
22. А. И. Меос, А. И. Гайлевский, Я. З. Сорокин, «Текстильная промышленность», № 11, 14 (1954).
23. G. Dorset, Text. Manufact., **80**, № 454, 309 (1954).
24. Л. Александрю, З. А. Роговин, ЖОХ, **23**, 1199 (1953).
25. Е. А. Курильчиков, авторское свидетельство № 94841.
26. З. А. Роговин, К. П. Лесина, ПОХ, **4**, 92 (1937).
27. З. А. Роговин, Э. Я. Груз, Kunstseide, **16**, 267 (1934).
28. H. Hoffmann, Zellwolle, Kunstseide, Seide, **46**, 87 (1941).
29. H. Landa, Chem. Prungs., **4**, № 5, 167 (1954). (Перевод см. в сборнике «Химия и технология искусственных волокон», ИЛ, 1955, стр. 85—100.)
30. Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, В. А. Каргин, ДАН, **III**, 656 (1956).
31. Ю. Я. Рывлин, В. Г. Грибановский, ЖПХ, № 2, 41 (1932); М. С. Тартаковский, В. Матвеев, ПОХ, **3**, 336 (1937).
32. Rayon Text. Monthly, № 2, 31 (1948).
33. З. Ф. Кипершлак, Р. В. Купинский, П. Ф. Броверман, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 3, Гизлегпром, 1957, стр. 99.
34. Text. Journ. Australia, **29**, № 12, 1506 (1955).
35. З. Ф. Кипершлак, Б. Я. Барочина, Н. П. Артамасова, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, Гизлегпром, 1955, стр. 93.
36. Б. Я. Барочина, З. Ф. Кипершлак, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 3, Гизлегпром, 1957, стр. 105.
37. Б. В. Шафранов, В. Д. Кранцфельд, Л. Ф. Глебова, Е. С. Таратута, «Гигиена и санитария», № 6 (1949).

Глава XIII

ОТДЕЛКА ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА. КАЧЕСТВО ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

По окончании процесса формования вискозное волокно должно быть подвергнуто ряду обработок, цель которых заключается в следующем:

- 1) удалить с волокна компоненты прядильной ванны — кислоты и растворимые соли (промывка)*;
- 2) удалить с волокна удержанную им серу (десульфурация)
- 3) удалить с волокна труднорастворимые соли (кисловка);
- 4) в тех случаях, когда это вызывается необходимостью, придать волокну чисто-белый цвет (отбелка);
- 5) повысить мягкость, скользкость и гриф волокна, улучшающие его внешний вид и переработку в текстильной промышленности (замасливание, мыловка).

Весь комплекс этих обработок носит название отделки волокна.

В зависимости от применения волокна, ассортимента получаемых изделий и аппаратного оформления процесса отделки, число и последовательность операций могут существенно изменяться.

При отделке бобинного шелка и штапельного волокна важной стадией технологического процесса является регенерация сероуглерода с волокна, осуществляемая в процессе промывки.

По окончании всех мокрых обработок вискозные нити высушиваются, перематываются на паковки, удобные для транспортировки, сортируются и упаковываются.

В тех случаях, когда формование производится на бобинных машинах или на машинах непрерывного процесса, отделке подвергается некрученая нить. Кручение нити в этих случаях проводится после завершения ее отделки и сушки. Вискозный шелк и кордная нить, получаемые на центрифугальных машинах, отделяются в виде крученых нитей.

* Для получения волокна равномерной структуры без оттенков необходимо, чтобы на отделку поступало вискозное волокно с одинаковым содержанием в нем остаточного ксантогената.

Основные операции, применяемые при отделке вискозного волокна трех видов (шелка, кордной нити, штапельного волокна), одни и те же, однако число операций и условия их проведения для различных видов вискозного волокна неодинаковы. В этой главе кратко изложены основные процессы отделки вискозного шелка, затем указаны отличия в проведении этих процессов для кордной нити и штапельного волокна.

1. ОТДЕЛКА ВИСКОЗНОГО ШЕЛКА

Отделка бобинного и центрифугального шелка производится, как правило, по сокращенному способу, без перематывания шелка мотки. Отделка шелка в мотках на заводах вискозного шелка настоящее время осуществляется только для небольшого количества волокна (5—10% от общего количества шелка), которое перематывается в мотки с бобин с неправильной намоткой и с куличей, имеющих дефекты.

Отделка на бобинах

Отделка шелка на бобинах проводится как под вакуумом, так и под давлением. Вопрос об оптимальном типе аппарата для отделки шелка на бобинах до настоящего времени окончательно не решен. Все операции отделки проводятся путем последовательного просасывания различных жидкостей под вакуумом или под давлением через слой шелка на бобинах, установленных в одном ящике или в различных секциях проходного аппарата.

При промывке и отделке шелка на бобинах особое значение имеет правильность намотки шелка на бобине, а также угол намотки и ее пористость. Основным условием равномерной отделки шелка на бобинах является обеспечение равномерного прососа жидкости по всей длине намотки. Для этой цели в корпусе бобины имеются отверстия (перфорация), через которые и просасывается жидкость. Для устранения сползания шелка при различных обработках применяют коническую намотку, вследствие чего толщина слоя шелка и соответственно сопротивление волокна прососу жидкости в различных частях бобины неодинаковы. Сопротивление прохождению жидкости при одинаковой плотности намотки в слое А будет больше, чем в слое Б (рис. 104).

Для обеспечения равномерного прососа жидкости по всей длине бобины диаметр отверстий в различных местах бобины делается различным. В тех местах бобины, где толщина слоя волокна уменьшается, соответственно уменьшается и диаметр отверстий. Благодаря этому сопротивление прососу жидкости увеличивается, и тем



Рис. 104. Бобина с шелком

самым достигается одинаковый просос жидкости через намотку и всей ее длине.

Большое значение для обеспечения равномерной отделки шелка на бобине имеет соотношение между длиной намотки и длиной перфорации. Длина намотки всегда должна быть несколько больше (на 3—6 мм), чем длина перфорации. Если длина намотки меньше длины перфорации, то жидкость будет проходить преимущественно через отверстия, не закрытые волокном, и равномерная обработка волокна не будет обеспечена. Если длина намотки намного больше чем длина перфорации, то слои волокна, расположенные за перфорацией, почти не будут обрабатываться жидкостью. Правильное соотношение между длиной намотки и длиной перфорации достигается при формировании волокна регулированием хода нитеводителя, укладывающего шелк на бобине.

Для отделки (обработки нити различными жидкостями) бобины с шелком устанавливаются в 2—4 ряда в гуммированном промывном ящике с ложным дном, через которое происходит спуск жидкости. Предварительно в отверстия ложного дна вставляются специальной формы гнезда из мягкой резины, по размерам соответствующие бобине. На эти гнезда и устанавливаются бобины, а на бобины помещаются эбонитовые втулки, в которых также имеются кольца из мягкой резины. На нижний ряд бобин устанавливается еще несколько рядов бобин, закрываемых втулками. Верхние бобины покрываются тяжелыми крышками. При помощи насоса в пространстве между ложным дном и дном ящика создается вакуум. Вследствие присоса крышка бобины плотно прижимается к борту верхней бобины и прижимает борта остальных бобин к соединяющим прокладкам и к гнездам в ложном дне, образуя достаточно герметичную систему. При правильной намотке шелка на бобине жидкость может проходить в пространство, в котором создается вакуум, только через слой шелка. Циркуляция жидкости через бобину происходит по схеме, приведенной на рис. 105. Жидкости, применяемые для отделки шелка на бобине, должны быть предварительно тщательно отфильтрованы, так как слой шелка является хорошим фильтром, на котором будут задерживаться все примеси и загрязнения, находящиеся в этих жидкостях.

В промывном ящике устанавливаются 100—200 бобин в 2—3 яруса.

Более целесообразно отделку шелка на бобинах проводить в проходном аппарате (машине ОБИ), в котором каждая отделочная операция выполняется в отдельной секции аппарата. Просос жидкости через бобины на машине ОБИ производится под давлением.

При отделке шелка на машине ОБИ бобины с шелком собираются в пакеты. В каждый пакет устанавливается 336 бобин, что при средней величине намотки шелка на бобине в 300 г составляет около 100 кг. Бобины устанавливают на нижнюю плиту. В ней имеется пять распределительных коробок, из которых поступает жидкость для обработки волокна. Сверху бобины закрываются

ерхней плитой и весь пакет зажимается четырьмя стягивающими болтами, чтобы было обеспечено плотное прилегание друг к другу торцов бобин, между которыми имеются резиновые прокладки.

Через определенный промежуток времени, необходимый для обработки волокна, все пакеты поднимаются из барок подъемным механизмом, выдерживаются 3—6 мин. над баркой для стекания жидкости и затем передвигаются вперед и подаются в следующую барку отделочного аппарата.

На рис. 106 показана секция машины ОБИ с установленными в ней пакетами бобин.

Отделка вискозного шелка на бобинах состоит из следующих операций: а) промывки, б) регенерации сероуглерода, в) десульфурации, г) отбелики, д) мыловки или замасливания и е) сушки.

Промывка шелка. На промывку поступает шелк, намотанный на бобину и имеющий примерно следующий состав: целлюлозы 22—25%, серной кислоты 2,5—4%, сульфатов натрия и цинка 12—14%, воды 60—65%. Все примеси должны быть удалены с волокна при промывке. Промывка производится в течение 1,5—3 час. при 35—40°. Основное количество кислоты и сульфатов, остающихся на волокне после завершения процесса формования, удаляется уже через 30—45 мин. промывки.

При промывке шелка на бобинах (вес шелка 120 г, диаметр бобины 93 мм, толщина намотки 11 мм, элементарный номер 3000) при температуре 35—40° через 30 мин. на волокне остаются 0,8—0,9% кислоты, а через 60 мин. — 0,02%. При промывке шелка в вакуум-промывных ящиках с герметически закрывающейся крышкой и при ускоренной отделке шелка на бобинах промывка в течение 1—1,5 часа вполне достаточна.

Температура промывки при отсутствии регенерации сероуглерода составляет 35—40°. Промывка при более высокой температуре вызывает интенсивное выделение сероуглерода, ведущее к образованию газовых прослоек в коммуникациях между вакуум-насосом и моечным ящиком, что нарушает нормальную работу насосов.

Если производится регенерация сероуглерода с шелка, находящегося на бобинах, то температуру в начале промывки повышают до 60—70°, что обеспечивает быстрое испарение сероуглерода с волокна и облегчает его улавливание.

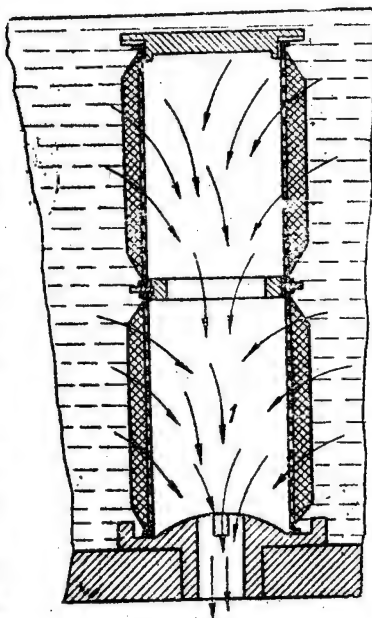
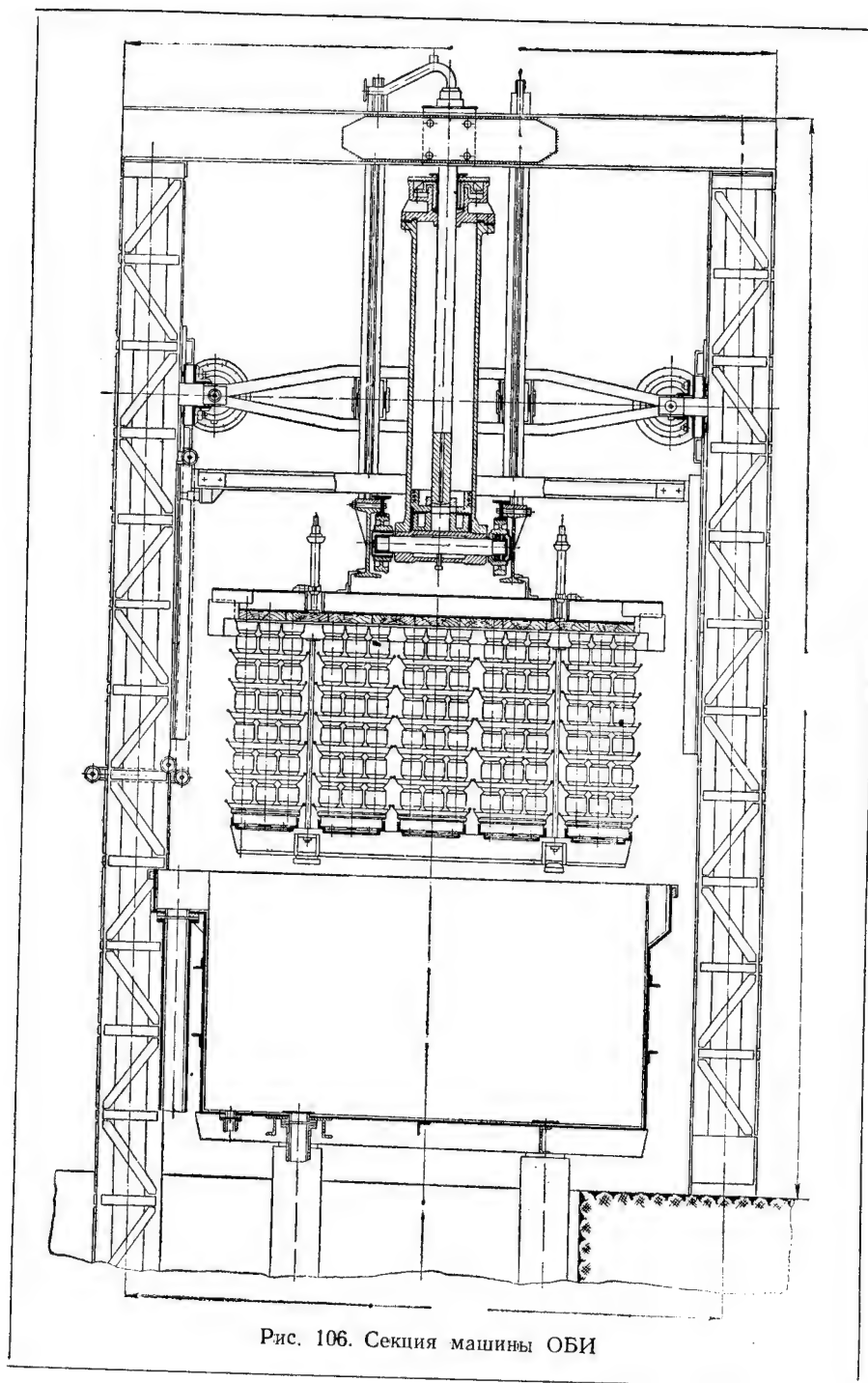


Рис. 105. Схема циркуляции жидкости через слой шелка на бобине при отделке под вакуумом



Для ускорения вымывания кислоты с волокна прибавляют воде, применяемой для промывки, небольшое количество соды или бикарбоната для нейтрализации остатков кислоты в волокне.

Регенерация сероуглерода. Регенерацией сероуглерода из шелка а бобинах может быть получено обратно 30—40 % от общего количества сероуглерода, затраченного при ксантогенировании*.

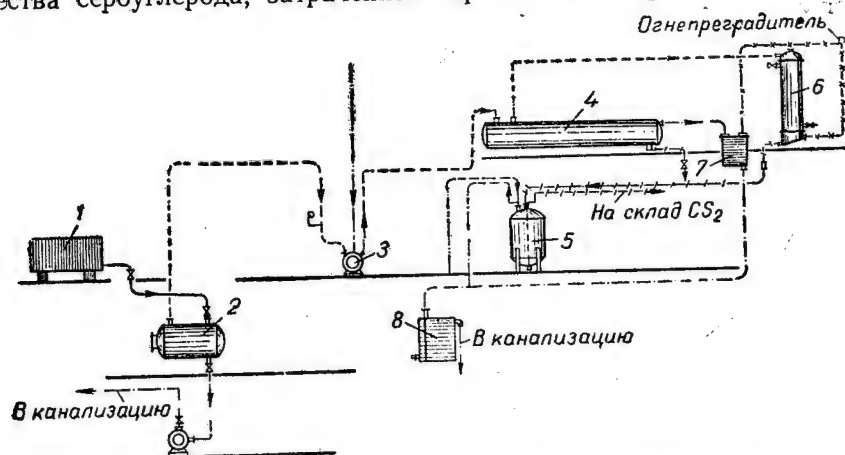


Рис. 107. Схема регенерации сероуглерода при промывке шелка:

1 — отделочный ящик; 2 — промежуточный резервуар; 3 — мокровоздушный вакуум-насос; 4 — отделитель; 5 — резервуар для сероуглерода-сырца; 6 — конденсатор; 7 — сливной бачок; 8 — отстойник

— вода, содержащая сероуглерод,
 --- пары сероуглерода,
 - · - · - · отработанная вода,
 - · - · - · свежая вода,
 - x - x - воздух,
 - / - / - жидкий сероуглерод

Регенерация сероуглерода — основной метод уменьшения вредности работы при промывке шелка на бобинах (выделение сероуглерода в помещение при недостаточно тщательной герметизации промывных ящиков) и уменьшения содержания сероуглерода в промывных водах, сливаемых в канализацию.

Регенерация сероуглерода из шелка на бобинах не представляет больших затруднений. Процесс заключается в отгонке сероуглерода с горячей водой или отсосе паров сероуглерода под вакуумом с их последующей конденсацией.

На рис. 107 приведена одна из технологических схем, применяемых при регенерации сероуглерода из шелка на бобинах.

Вода, содержащая сероуглерод, поступает из отделочного ящика 1 в промежуточный резервуар 2. При помощи мокровоз-

* Количество сероуглерода, удерживаемого нитью на бобине, а следовательно, и количество регенерированного сероуглерода, зависит от номера элементарной нити и от веса шелка на бобине.

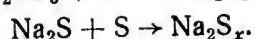
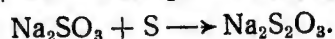
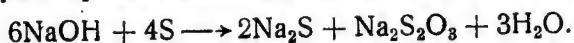
душного вакуум-насоса 3 в резервуаре 2 создается вакуум. Парь сероуглерода в смеси с парами воды проходят через вакуум-насос и поступают в отделитель 4. В этом аппарате конденсируется вода и часть сероуглерода. Жидкий сероуглерод поступает по трубам в резервуар 5 для сероуглерода-сырца. Основное количество несконденсировавшегося сероуглерода поступает в конденсатор 6 откуда жидкий сероуглерод по трубам стекает также в резервуар 5. Вода, содержащая некоторое количество сероуглерода, через сливную бачок 7 поступает в отстойник 8, где окончательно отделяется от сероуглерода и сливается в канализацию.

При отделке шелка на аппарате ОБИ регенерация CS_2 происходит во 2—4-й секциях аппарата (в 1-й секции производится предварительная отмывка кислоты с волокна водой при 25—40°). Шелк на бобине, поступающий во 2-ю секцию аппарата, содержит около 15% CS_2 от веса сухого волокна. В 2—4-й секциях аппарата нить обрабатывается теплой водой при температуре 55—65°. Пары CS_2 вместе с водой отсасываются при помощи вакуум-насоса и улавливаются по описанной выше схеме или поглощаются активированным углем. После отгонки CS_2 бобины с шелком передаются в следующие секции аппарата, где и подвергаются необходимым отделочным операциям.

При этом методе регенерации может быть уловлено до 90% сероуглерода, удержанного волокном. Регенерация сероуглерода из шелка на бобинах в процессе промывки должна быть осуществлена на всех современных заводах бобинного вискозного шелка.

Десульфурация. Как уже указывалось, при формировании волокна происходит в результате побочных реакций выделение серы, которая удерживается волокном. Содержание серы на волокне, выходящем из прядильной ванны, составляет 1—1,2% (от веса волокна). Наличие такого значительного количества серы ухудшает внешний вид нити, придавая ей желтоватый оттенок, затрудняет ее переработку (кручение) и получение изделий, окрашенных в яркие сочные тона, а также повышает жесткость волокна. Поэтому для создания нормальных условий переработки и для получения высококачественного волокна серу необходимо удалить с волокна. Основное количество серы удерживается на поверхности нити и может быть удалено при промывке горячей водой. После промывки содержание серы в волокне составляет 0,25—0,3%. При отделке кордной нити такая промывка достаточна, и поэтому дальнейшую обработку нити десульфорирующими реагентами не проводят. При отделке шелка и штапельного волокна необходимо более полное удаление серы, для того чтобы после десульфурации содержание серы в волокне не превышало 0,05—0,1%. Для удаления основного количества серы, прочно удерживаемой волокном, нить обрабатывают десульфорирующими реагентами — щелочами или щелочными солями. Наиболее часто в качестве десульфорирующих реагентов применяются едкий натр, сернистый натрий и сульфит натрия.

Процесс десульфурации этими реагентами заключается в образовании растворимых полисернистых соединений по схемам:



Из указанных десульфорирующих реагентов наиболее энергично действует едкий натр. При обработке волокна 1—1,5%-ным раствором щелочи при 60° (условия, при которых обычно проводится десульфурация раствором едкого натра) возможна деструкция макромолекул целлюлозы, что проявляется в некотором понижении прочности (на 0,9—1,2 км разрывной длины) и особенно в понижении удлинения нити в мокром состоянии по сравнению с удлинением в сухом состоянии. Поэтому, как правило, производить десульфурацию шелка раствором едкого натра нецелесообразно, несмотря на то, что едкий натр наиболее доступен из всех десульфорирующих реагентов (для этой цели можно использовать так называемую канализационную щелочь — отходы после диализа). Активным десульфорирующим реагентом является также $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, который растворяет на холоду серу с образованием полисульфидов.

Наиболее мягким десульфорирующим реагентом является сульфит натрия, который, однако, реагирует с серой менее энергично. Поэтому при десульфурации сульфитом натрия температуру повышают до 70—75°, концентрацию Na_2SO_3 — до 20—25 г/л. Механические свойства волокна при десульфурации сульфитом не снижаются, так как деструкции целлюлозы в этом случае не происходит. Применение сульфита натрия при десульфурации шелка на бобинах дает дополнительное преимущество, заключающееся в уменьшении коррозии деталей аппаратуры и бобин.

При десульфурации на бобине время обработки сульфитом увеличивается до 60 мин. (при 70—75°).

Удаление основного количества серы, содержащейся в волокне, может быть достигнуто и при обработке волокна горячей водой, содержащей 0,5—1% поверхностноактивного вещества (карбоксиметилцеллюлоза, сульфированные жирные спирты, ОП-10 — продукт взаимодействия алкилфенола с окисью этилена). В результате обработки указанными реагентами при 70—75° в течение 30—60 мин. содержание серы в волокне снижается до 0,1—0,2% *.

Специфическое затруднение, которое имеет место при десульфурации шелка на бобинах, — появление на отдельных нитях белых (матовых) штрихов. Появление этих штрихов, представляющих собой остатки серы, удерживаемой волокном, объясняется недостаточной равномерной обработкой волокна на бобинах. Во избежание этого необходимо обеспечить равномерное сопротивление при просеке жидкости через все слои шелка на бобине.

* В. А. Груздев, А. Б. Пакшвер, Отделка вискозного волокна, Гизлегпром, 1956, стр. 23.

Отбелка. Отбелка шелка необходима для окисления окрашенных веществ, адсорбированных нитью из прядильной ванны или полностью удаленных из целлюлозы, применявшейся для получения вискозного волокна. Продукты окисления этих веществ растворимы в воде и поэтому легко смываются с нити. В результате отбелки белизна волокна повышается и одновременно уменьшается оттеночность и повышается яркость окрасок получаемых изделий. В тех случаях, когда эти изделия не окрашиваются совсем или окрашиваются в светлые и яркие тона, отбелка шелка целесообразна, а в ряде случаев необходима. Для шелка, не имеющего различных оттенков и окрашиваемого в средние и темные тона, эта операция излишня, особенно при применении хорошо отбеленной исходной целлюлозы.

Вопрос об исключении отбелки из общего цикла отделочных операций при производстве вискозного шелка имеет большое значение. При наличии отбелки сокращенная отделка шелка на бобинах в вакуум-промывных ящиках усложняется ввиду трудности подбора для бобин и для обкладки промывных ящиков таких материалов, которые были бы устойчивы к действию кислот (кисловка, промывка шелка), щелочей (десульфурация) и окислителей (отбелка). Отбелка может проводиться только в аппарате типа ОБИ.

Наличие процесса отбелки затрудняет получение шелка на машинах непрерывного процесса, так как при введении четырех дополнительных операций (отбелка, промывка, кисловка и промывка) требуется применять четыре дополнительных ролика или секции цилиндров, что увеличивает габарит машины. Поэтому в большинстве случаев при формировании волокна на этих машинах выпускается небеленый шелк. При отсутствии отбелки шелка устраняется также возможность дополнительной деструкции целлюлозы и понижения прочности волокна. Поэтому в тех случаях, когда по указанным выше причинам отбелка целесообразна, желательно проводить эту операцию на тканях или, по крайней мере, исключать повторную отбелку (на текстильной фабрике), которая иногда производится.

При установлении параметров процесса отбелки необходимо учитывать, что гидратцеллюлоза (вискозный шелк) более реакционноспособна, чем природная целлюлоза. Поэтому отбелка шелка должна проводиться в более мягких условиях, чем отбелка древесной или хлопковой целлюлозы.

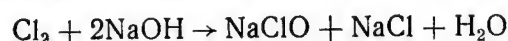
В качестве bleaching reagent применяют гипохлорит натрия или, что более целесообразно, перекись водорода или перекись натрия. Перекиси являются более мягко действующими реагентами и не вызывают заметной деструкции целлюлозы. Еще более целесообразно использовать в качестве bleaching reagent хлорит натрия.

Отбелку волокна гипохлоритом натрия проводят в следующих условиях: концентрация активного хлора 1 г/л, температура 25°, время 15—20 мин. (при отбелке в мотках), рН=8,0.

Гипохлорит натрия обычно готовят на заводах искусственного волокна из хлора и едкого натра. Хлор поступает на завод в жидком виде в баллонах. Баллоны хлора следует хранить

специальном складе на расстоянии не менее 0,5 км от производственных корпусов завода.

Для приготовления гипохлорита натрия хлор из баллона пропускают в слабый (5—7 %-ный) раствор щелочи с такой скоростью, чтобы весь хлор успел прореагировать со щелочью



образованием гипохлорита натрия, а не других соединений хлора, например хлоратов.

Концентрированный раствор гипохлорита натрия обычно содержит около 25—30 г/л активного хлора при небольшом избытке едкого натра (2—3 г/л). Избыток щелочи необходим для получения устойчивого раствора гипохлорита натрия.

По окончании отбелки шелк промывают водой для удаления остатков белящего реагента, а затем 0,5—1,0 %-ным раствором минеральной кислоты и снова водой.

Цель кислотки — разложение остаточного гипохлорита, удержанного волокном, а также перевод в растворимое состояние солей кальция и железа, осевших на волокне и придающих ему желтоватую окраску (пятна). Промывку раствором кислоты целесообразно проводить и в тех случаях, когда волокно не отбеливается. Опыт работы некоторых заводов вискозного шелка показал, что непродолжительная обработка волокна разбавленным раствором минеральной кислоты при нормальной температуре имеет большое значение для устранения пятен на шелке, являющихся одним из видов брака, часто встречающимся при сортировке по внешним признакам.

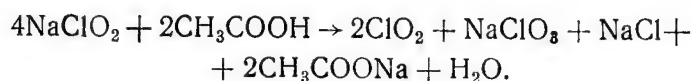
Применение для отбелки перекиси водорода и хлорита упрощает процесс отбелки и устраняет ряд операций.

Опыты показали, что при отбелке перекисью водорода можно вводить перекись водорода одновременно с авиважными препаратами [1]. После отбелки не требуется дополнительной промывки волокна. Оставшаяся на волокне перекись водорода разлагается при повышенной температуре в сушилке. Отбелку перекисью водорода проводят в слабощелочной среде ($\text{pH} = 8,0 \div 9,0$). В этих условиях деструкция целлюлозы не имеет места. Во избежание бесполезного разложения перекиси в щелочной среде к раствору добавляют стабилизатор (жидкое стекло, фосфаты, соли магния). Отбелка вискозного шелка перекисью водорода проводится в следующих условиях: концентрация H_2O_2 0,5—2,0 г/л, температура 60°, время обработки 30—40 мин., $\text{pH} = 8,0 \div 8,5$.

Следы металлов, особенно железа, меди, марганца, катализируют разложение H_2O_2 . Поэтому отбелку перекисью надо проводить в аппаратах из нержавеющей стали, керамики, дерева или пластических масс. Вода, применяемая для промывки волокна, а также само волокно не должны содержать даже минимальных количеств железа. Выполнение этого требования усложняет промышленную реализацию метода отбелки перекисью водорода.

Необходимость сравнительно длительного времени для отбели волокна перекисью водорода исключает возможность использования данного реагента на машинах непрерывного процесса. Отбелка волокна на этих машинах в течение 20—25 сек. (время прохождения нити на ролике машины непрерывного процесса) может быть осуществлена, как показали Е. М. Могилевский и О. М. Хорькова [2], при применении в качестве белящего реагента хлорита натрия. Отбелка этим реагентом происходит в слабокислой среде (разбавленный раствор уксусной кислоты).

В этих условиях происходит разложение хлорита натрия по уравнению:



Выделяющийся ClO_2 является белящим реагентом.

При отбелке хлоритом натрия последующая промывка волокна излишня — уксусная кислота удаляется с волокна в процессе его сушки.

Обработка волокна хлоритом совмещается с операцией авиважа, и следовательно, при этом варианте отбели вискозного шелка на машинах непрерывного процесса увеличения числа роликов или секций цилиндров не требуется.

Отбелка шелка хлоритом натрия на машинах непрерывного процесса может проводиться в следующих условиях [2]: концентрация хлорита натрия 0,5 — 1,2 г/л, pH=3,5—4,0, температура 68—72°, продолжительность обработки 20—25 сек.

Мыловка и замасливание. После кисловки и последующей тщательной промывки волокно подвергается мыловке или замасливанию. Цель этих операций, условия их проведения и требования к замасливающим средствам для вискозного шелка те же, что и для других видов искусственных волокон. Для мыловки применяется обычно аммонийное мыло или нейтральное мыло, содержащее некоторое количество свободных жирных кислот. Правильное проведение мыловки и замасливания вискозного шелка имеет большое значение для переработки волокна в текстильной промышленности. В результате этих обработок уменьшается трение между волокнами, повышается их мягкость и соответственно улучшается переработка. В качестве замасливающего средства в большинстве случаев применяется водная эмульсия минерального масла и олеиновой кислоты в присутствии триэтаноламина (эмульгатор). Эмульсия, состоящая из этих компонентов, была разработана М. Г. Волковым и Ф. В. Неволным и названа неволом.

Как правило, все препараты, применяемые для замасливания вискозного волокна, содержат вещества, молекулы которых имеют углеводородный радикал ($C > 8$) и полярную группу, наличие которой обеспечивает возможность образования раствора или эмульсии замасливателя в воде. Замасливающие реагенты могут применяться для обработки в виде раствора в органических растворителях (про-

цесс замасливания) или в виде водной эмульсии (процесс авиважа). Разработке новых рецептур замасливателей и авиважных средств для вязкого шелка необходимо уделять значительно больше внимания, чем это имело место до настоящего времени.

Отработанный раствор мыла или эмульсию обычно не спускают в канализацию, а направляют на регенерацию. Раствор мыла подкисляют серной кислотой для выделения жирных кислот, которые поднимаются на поверхность жидкости и могут быть отделены. Полученные жирные кислоты промывают водой и применяют снова для варки мыла. Таким образом удается снизить расход олеиновой кислоты или других аналогичных реагентов.

Ниже приводится режим отделки шелка на бобинах (после предварительной промывки волокна и отгонки с него CS_2 в первых трех секциях аппарата) в аппаратах ОБИ, применяемый на одном из комбинатов вязкого волокна:

4—6-я секции. Обработка раствором NaHCO_3 (3—5 г/л) с целью удаления остатков кислоты. Температура 30—40°.

7—9-я секции. Десульфурация волокна раствором сульфита (20—25 г/л). Температура 65—70°.

10—11-я секции. Промывка водой, 35—40°.

12-я секция. Кисловка разбавленным раствором H_2SO_4 (3—5 г/л), 20—25°.

13—14-я секции. Промывка водой, 35—40°.

15-я секция. Промывка раствором NaHCO_3 (0,5 г/л), 20—25°.

16-я секция. Мыловка (5 г/л), 30—40°.

17-я секция. Продувка сжатым воздухом 5 мин. с целью удаления избытка влаги с волокна.

Продолжительность обработки в каждой секции машины 20—27 мин.

Сушка. После мыловки или замасливания шелк на бобинах поступает на сушку. Влажность вязкого шелка после обработки его на бобинах или куличах составляет 250—270 %. Для ускорения сушки целесообразно по окончании отделки отжимать шелк в центрифугах, в которых паковка вращается вокруг собственной оси, или просасывать воздух через слой шелка на бобине или в куличе. После этой дополнительной обработки влажность в волокне снижается до 200—210 %. Сушка шелка на бобинах проводится при 70—80° в первой зоне сушилки. В следующих зонах температура снижается и в последней зоне не превышает 45—50°. Расход пара на сушку составляет 1,7—2,0 кг на 1 кг испаренной влаги.

Основным недостатком сушки шелка на бобинах является неравномерная усадка нити и, соответственно, неравномерное ее удлинение. Для устранения неравномерной усадки шелка при сушке предложен ряд методов, из которых наибольший интерес представляют:

- 1) применение эластичных бобин;
- 2) применение двойной сушки с промежуточным кручением увлажненного волокна;
- 3) кручение мокрого шелка;

4) формование волокна на бобинных машинах с приемом нити не на бобину, а на раздвижной куличедержатель (так называемое куличье прядение);

5) прием шелка при кручении на складную шпулю.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки.

Эластичные бобины (рис. 108) в отличие от обычных представляют собой не жесткий, а эластичный каркас. В результате давления, появляющегося от усадки нити при высушивании, изменяются размеры эластичной бобины. Поэтому нижние слои волокна при сушке также могут усаживаться, вследствие чего повышается равномерность волокна по механическим свойствам, в частности по удлинению.

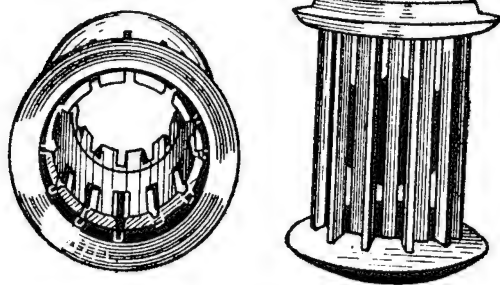


Рис. 108. Эластичная бобина

Этот метод повышения равномерности бобинного шелка, осуществленный на некоторых предприятиях, не получил, однако, широкого применения, так как он имеет ряд недостатков, заключающихся в следующем: 1) значительно более высокая стоимость эластичных бобин (в 10—20 раз выше, чем обычных, применяемых при формова-

нии вискозного шелка); 2) большая трудоемкость и сложность работы; 3) сложность конструкции бобин и возможность более частой поломки их; 4) возможность спутывания нити при изменении размеров бобины в результате усадки шелка в процессе сушки.

Метод повышения равномерности бобинного шелка путем замачивания высушенного волокна и повторной сушки получил практическое применение на некоторых заводах бобинного вискозного шелка. При применении этого метода шелк отделяется на бобинах по сокращенному способу и затем сушится так же, как при обычной отделке на бобинах. Высушенный шелк, содержащий 10% влаги, проходит на крутильных машинах через валик, вращающийся в ванне с замасливающим реагентом. После этой обработки содержание влаги в шелке повышается до 50—60%. При этом происходит некоторое выравнивание напряжений в высушенном волокне, находящемся в различных слоях намотки, и повышение равномерности волокна по удлинению. Влажный шелк наматывается на шпули (на шпулю принимается 180—200 г волокна) и затем поступает снова в сушилку, где высушивается до 10%-ной влажности. Хотя при сушке на шпуле также имеет место не вполне равномерная усадка волокна, однако в этих условиях неравномерность волокна по удлинению значительно уменьшается. Недостатком этого метода является усложнение технологического процесса и увеличение расхода пара (на повторную сушку волокна). Этот недостаток может быть устранен,

если производить кручение мокрого шелка, т. е. не сушеного, но откатого в центрифуге или подсушенного действием токов высокой частоты.

Принципиально осуществление способа мокрого кручения вискозного шелка представляет большой интерес. При этом способе устраняется необходимость сушки нити на бобинах, т. е. устраняется основной недостаток сокращенной отделки бобинного шелка.

Однако неоднократные попытки реализации этого мероприятия пока не привели к положительным результатам. При кручении мокрого шелка происходит сильное разбрызгивание воды, вследствие чего значительно ухудшаются условия труда и увеличивается опасность коррозии крутильных машин. Только при устранении этого недостатка способ сможет получить промышленное применение. Метод сушки токами высокой частоты или комбинированный метод сушки горячим воздухом и токами высокой частоты дает возможность сравнительно быстро снизить содержание влаги в нити до 30—40% и тем самым создает реальные предпосылки для крутки влажной нити.

Повышение равномерности получаемого бобинного шелка по удлинению может быть достигнуто приемом шелка на прядильной машине не на бобину, а на раздвижной куличедержатель. После снятия нити с прядильной машины и удаления держателя волокно принимает форму кулича (без жесткого каркаса) и в таком виде проходит все последующие операции отделки и сушки.

Этот метод формования (так называемое куличное формование бобинного шелка) имеет следующие преимущества: а) отпадает необходимость в большом количестве бобин; б) увеличивается вес паковок; в) соответственно уменьшается число съемов на машине; г) устраняется неравномерность волокна по удлинению. Недостатками этого метода являются возможность спутывания нитей в куличе, малая плотность кулича и, как следствие, повышенная обрывность при крутке и перемотке.

Перемотка бобинного шелка на куличи может быть осуществлена не только в процессе формования, но и при последующем кручении волокна. При такой схеме работы шелк при кручении принимается не на шпулю с жестким каркасом, а на складную шпулю (рис. 109).

Нить перед поступлением на шпулю обрабатывается раствором, применяемым для ее замасливания. Скрученная влажная нить снимается со шпули в виде кулича и сушится без каркаса. Благодаря возможности свободной усадки волокна при сушке происходит выравнивание напряжений в нити и повышается равномерность ее удлинения.

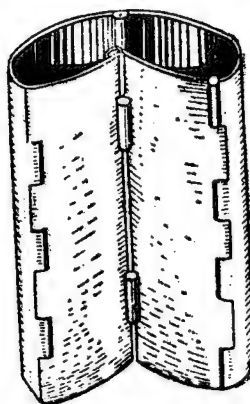


Рис. 109. Складная шпуля

Несмотря на большое количество способов, предложенных для устранения неравномерности усадки вискозного бобинного шелка при сушке, ни один из них не получил широкого промышленного применения, так как каждый из этих методов имеет существенные недостатки. До тех пор, пока не будет разработан достаточно рациональный и технологически легко осуществимый способ получения при ускоренной отделке вискозного бобинного шелка с равномерным удлинением, дальнейшее развитие производства вискозного шелка по бобинному способу, по-видимому, не будет иметь места.

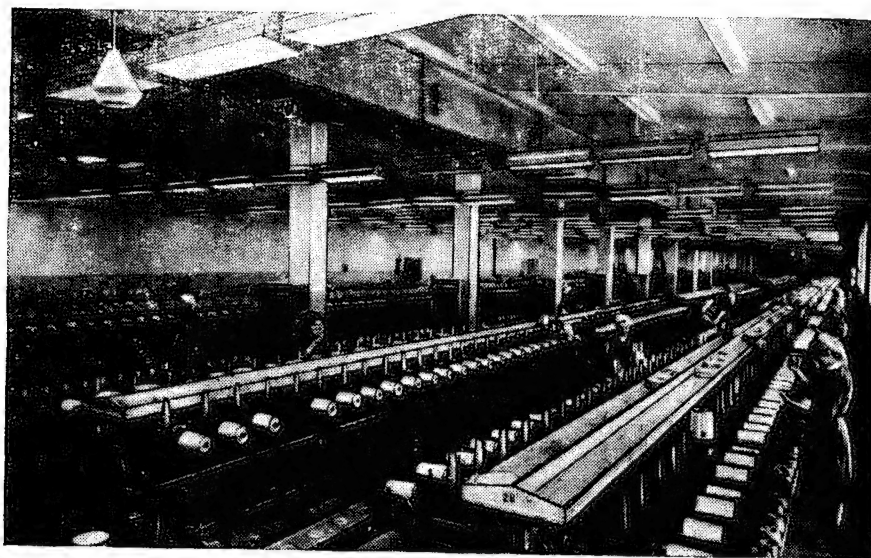


Рис. 110. Цех перемотки шелка на бобинажных машинах

Чем выше температура сушки и чем больше ее продолжительность, тем большее количество водородных связей образуется между макромолекулами гидратцеллюлозного волокна и тем меньше, соответственно, гигроскопичность, набухание и крашиваемость волокна. Особенно отчетливо эта тенденция проявляется при повышении температуры сушки свыше 100° [3]. Повышение температуры сушки до $110-120^{\circ}$ не влияет на прочность и удлинение волокна [4], но снижает его равномерность, в частности равномерность окрашивания. Поэтому на ряде заводов вискозного шелка за границей с целью повышения равномерности окрашивания вискозного шелка, полученного как по бобинному, так и по центрифугальному методу, применяют длительную сушку волокна при более низких температурах ($50-60^{\circ}$).

Сушка шелка на бобине происходит недостаточно равномерно. При остаточной влажности в наружных слоях шелка на бобине 5—6% внутренние слои шелка содержат 12—16% влаги. Влажность

ыравнивается в увлажнительных камерах, куда шелк направляется после сушки. Увлажнение производится в течение 6—8 час. при относительной влажности воздуха 85—90 % или при длительном выдерживании в кондиционных условиях. Высушенная и увлажненная нить поступает на кручение, затем на перемотку на бобинажные машины и на сортировку.

На рис. 110 приведен общий вид цеха для перемотки шелка на бобинажных машинах.

Отделка в куличах

Основные операции, применяемые при отделке бобинного вискозного шелка, имеют место и при отделке центрифугального шелка.

При отделке волокна в мягкой паковке (в куличах) обработка под вакуумом нецелесообразна, так как при этом нарушается структура паковки и увеличивается процент рвани. Поэтому отделку волокна в куличах проводят всегда под давлением с погружением волокна в жидкость, применяемую для обработки. Для отделки шелка в куличах предложены различные аппаратные схемы процесса. Одним из наиболее рациональных является метод отделки шелка и кордной нити в куличах на машине ОК, конструкция которой разработана советскими инженерами З. Ф. Кипершлаком и З. М. Арановичем.

Работа машины ОК основана на следующих принципах:

1. Просос жидкости через слой волокна производится под давлением.

2. Обработка волокна различными жидкостями, применяемыми для отделки, проводится в различных секциях аппарата; каждая секция аппарата предназначена для обработки только одной определенной жидкостью.

3. Куличи обрабатываются в расплавленном виде; благодаря этому исключается возможность деформации кулича с образованием большого количества пересечек и распрядистости волокна, как это имеет место при отделке куличей в сплюсненном виде.

4. Передвижение пакетов куличей из одной секции аппарата в другую механизировано и частично автоматизировано.

При отделке шелка на машинах ОК куличи, снимаемые с машины, перевязываются нитью и завертываются в трикотажное полотно во избежание попадания нити за торец кулича и образования в куличе распрядистости. Внутри кулича ставится перфорированная резиновая распорка, через которую свободно проходят отделочные жидкости; затем куличи собирают в пакет * (рис. 111).

В последнее время на Киевском комбинате при сборке пакетов куличи надеваются на перфорированные свечи и ставятся один на другой без применения поддонов, как это имело место раньше. При такой сборке повышается равномерность прохождения жидкости

* Более подробные данные о работе машины ОК см. В. А. Груздев, А. Б. Пакшвер, Отделка вискозного волокна, Гизлегпром, 1956, стр. 127—144.

через куличи, устраняется опасность ее просасывания между куличами и соответственно повышается равномерность отделки.

В пакет устанавливают 288 куличей, что при среднем весе кулича в 300 г (считая на сухой шелк) составляет около 90 кг шелка. Куличи зажимаются в пакет при помощи специального гидравлического устройства, и затем пакет переносится в первую секцию

машины ОК. Жидкости просасывается через куличи под давлением 1,5—2,0 м вод. ст.

Время пребывания кулича в каждой из секций одинаково и составляет обычно 20 мин. Если в течение этого времени отделочная операция не заканчивается, то пакет с куличами переносится в следующую секцию, где процесс продолжается дополнительно.

Перегрузка блока с куличами из одной барки в другую осуществляется при помощи гидравлического привода. Все блоки поднимаются одновременно установленным над барками мостом на высоту 1200 мм, избыток жидкости стекает, а затем при помощи горизонтального цилиндра мост перемещается вперед на одну барку и тем самым пакет переводится в следующую барку (рис. 112). Время, тре-

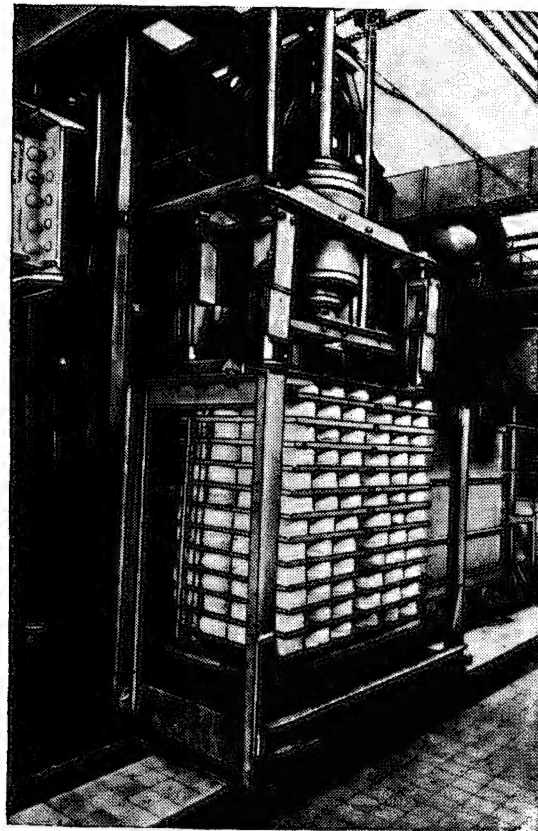


Рис. 111. Пакет куличей

бующееся для стекания жидкости и перегрузки блока из барки в барку, составляет 3—5 мин. Общая производительность одного агрегата ОК составляет 6—7 т в сутки (при продолжительности отдельной операции 20 мин.).

После стекания избытка жидкости по окончании отделочных операций гидратцеллюлозное волокно содержит около 250% влаги. Для частичного удаления влаги через куличи продувают воздух, в результате чего влажность понижается до 180—190%. По окончании продувки блок с куличами выгружают из последней барки, осво-

бождают зажимные болты, вынимают из куличей распорки и направляют куличи на сушку.

Иногда перед сушкой с целью дополнительного понижения влажности куличи отжимают в центрифуге в течение 2—10 мин.

Регенерация сероуглерода в процессе отделки центрифугального шелка не производится, так как основное количество сероуглерода, как уже указывалось, выделяется в прядильной центрифуге. Небольшое количество сероуглерода (3—4% от веса сухого волокна), остающееся в куличе, выделяется при выдерживании куличей в буферной камере в течение 5—6 час. перед поступлением на

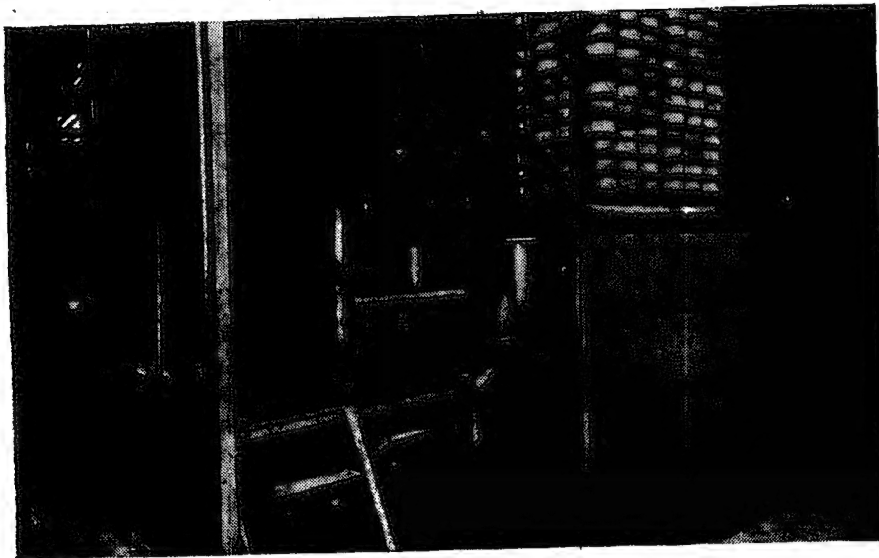


Рис. 112. Секция отделочной машины с поднятым пакетом

отделочный агрегат. Поэтому организация рационального отсоса паров сероуглерода из камеры имеет большое значение для оздоровления условий труда.

Ввиду того, что отделка шелка в куличах проводится в аппарате, состоящем из ряда секций, вопросы защиты от коррозии аппаратуры решаются более просто. В случае необходимости в этих аппаратах может быть проведена и отбелка шелка.

Для повышения равномерности обработки шелка в куличах необходимо:

- 1) тщательно отделять куличи пониженного веса (маловесные), в которых толщина слоя шелка и, следовательно, сопротивление прохождению жидкости меньше, и не устанавливать их вместе с куличами нормального веса;

- 2) обеспечить тщательную фильтрацию воды и всех растворов, применяемых при отделке.

Отделка вискозного шелка на машинах ОК производится по различным режимам, предусматривающим выпуск десульфированной — как неотбеленной, так и отбеленной — нити. Обычно отделка шелка проводится в 24 секциях аппарата ОК по следующему режиму:

1-я секция. Кисловка разбавленным раствором H_2SO_4 (3—4 г/л) при температуре 30—40° * с целью окончательного омыления ксантогената целлюлозы, повышения равномерности структуры волокна и снижения тем самым его оттеночности.

2—4-я секции. Промывка оборотной водой, 40—45°.

5-я секция. Промывка свежей умягченной водой, 50°.

6—7-я секции. Промывка разбавленным раствором $NaHCO_3$ (2—5 г/л) или аммиака (1,0—1,5 г/л) с целью нейтрализации остатков кислоты, находящейся в волокне. Температура 30°.

8-я секция. Промывка умягченной водой, 50°.

9—12-я секции. Десульфурация волокна сульфитом натрия (24 г/л). Температура обработки 70—75°.

13—14-я секции. Промывка умягченной водой, 45—50°.

15—16-я секции. Обработка разбавленным раствором HCl (1,0—1,5 г/л) с целью удаления следов железа с волокна. Температура 20—25°.

17—19-я секции. Промывка умягченной водой, 45—50°.

20-я секция. Промывка аммиачной водой (1 г/л), 30°.

21-я секция. Промывка умягченной водой.

22—23-я секции. Мыловка или замасливание волокна.

24-я секция. Продувка сжатым воздухом при давлении 5—6 атм с целью уменьшения содержания влаги в волокне перед сушкой (с 250 до 180—190 %).

На Киевском комбинате куличи, снимаемые с машины ОК, дополнительно отжимают в течение 3 мин. в карусельной центрифуге, вращающейся со скоростью 5—7 тыс. об/мин. В результате этой обработки влажность куличей снижается до 160 %. Такое снижение влажности обеспечивает возможность уменьшения продолжительности сушки.

Подача воды и отделочных растворов в аппарат ОК составляет 1 л/мин на один кулич.

Сушка вискозного шелка в куличах остается до настоящего времени наименее разработанным процессом в общем цикле отделочных операций. Продолжительность сушки шелка в куличах 50—65 час. Температура в первой зоне 70—75°, в четвертой 45°. В последнее время с целью повышения однородности структуры нити и равномерности окрашивания сушку шелка в куличах проводят при более низких температурах. При этом продолжительность сушки значительно увеличивается и превышает 80 час. Производительность сушилки 5,5—6,5 т в сутки.

* Вместо этой обработки иногда применяют обработку шелка насыщенным паром при 60—65°.

После сушки кулич с шелком перед перемоткой на бобину с крестовой намоткой подвергается кондиционированию в течение 12 час.

Одним из перспективных методов значительной интенсификации процесса сушки шелка в куличах является разработанный И. П. Сахаровым комбинированный способ сушки теплым воздухом и токами высокой частоты. При использовании этого метода сушка проводится в нескольких зонах сушилки, через которые последовательно проходят куличи, подвешенные на деревянных стержнях. Условия и температурный режим сушки шелка по этому методу, по которому с целью уменьшения расхода электроэнергии, имеющего место при сушке только токами высокой частоты, нагрев куличей в отдельных зонах сушилки производится теплым воздухом, могут быть различны.

Ниже приводится один из режимов комбинированной сушки шелка в куличах, осуществленный на укрупненной опытной установке (здесь T — токи высокой частоты, а B — теплый воздух):

Зоны сушилки	1	2	3	4	5
Условия нагрева	T	B	T	B	T
Температура в °	25—85	85—55	55—100	100—55	55—100

При высокочастотной сушке, когда все нити как во внутренних, так и наружных слоях кулича прогреваются одинаково, повышение температуры сушки не ухудшает свойств нити и не снижает равномерности ее окрашивания.

Испарение последних, трудно удаляемых количеств влаги (от 35—40 до 10—12% от веса волокна) происходит в пятой зоне сушилки при действии токов высокой частоты.

Общая продолжительность сушки, осуществляемой по этому режиму, составляет 100—120 мин. Иногда проводится последующее кондиционирование куличей в течение 6—8 час. Следовательно, продолжительность сушки, даже при наличии последующего кондиционирования, не превышает 8—10 час., т. е. в 8—10 раз меньше, чем при обычно применяемом режиме тепловой сушки.

Комбинированная сушка куличей проводится в камере, в которую одновременно загружают 1200—1300 куличей. Скорость прохождения куличей через отдельные зоны 0,18 м/мин. Производительность сушилки 5—6 т в сутки.

Как показали опыты, равномерное удаление влаги при сушке токами высокой частоты значительно облегчается медленным вращением куличей в высокочастотном поле. Скорость вращения 0,3 об/мин.

Равномерность окраски волокна, высушенного этим способом, не ниже, чем при обычной тепловой сушке.

При начальной влажности кулича, поступающего на сушку, 150—160% и конечной влажности высушенной нити 10—11% при применении комбинированной сушки по указанному режиму расход пара на 1 кг испаряемой влаги составляет 1,5 кг, а электроэнергии — 1,0 квт-ч. При тепловой сушке расход пара составляет 3 кг, а электроэнергии — 0,5 квт-ч на 1 кг. Как видно из приведенных данных, технико-экономические показатели комбинированного ме-

года сушки достаточно благоприятны. Необходима проверка этого метода в производственных условиях для окончательного заключения о целесообразности и масштабах его промышленного использования.

Отделка на машинах непрерывного процесса

Как уже указывалось, при получении нити на этих машинах отбелку, как правило, не проводят во избежание усложнения аппаратурного оформления процесса.

Регенерация сероуглерода при отделке шелка на машинах непрерывного процесса также не проводится.

Замасливание нити перед кручением производится на специальном ролике, а также на валике, через которые нить проходит перед поступлением на крутильное веретено.

Основные операции при отделке волокна на машинах непрерывного процесса те же, что и при отделке бобинного и центрифугального шелка *. Продолжительность каждой операции определяется временем пребывания нити на ролике или на секциях цилиндров и составляет обычно 0,5 мин. За это время нить проходит 25—30 м. Общая продолжительность всего процесса отделки нити 3—5 мин.

При выпуске беленого шелка число операций при отделке увеличивается на две операции (отбелка, промывка) или на четыре операции (отбелка, промывка, кисловка, промывка). Как уже указывалось, при отбелке волокна перекисью водорода или хлоритом число операций можно не увеличивать.

2. ОТДЕЛКА КОРДНОЙ НИТИ

Отделка кордной нити проводится, как правило, на машинах непрерывного процесса. Особенности отделки кордной нити заключаются в следующем:

1. Кордная нить никогда не отбеливается, так как эта операция является излишней.

2. Отделка кордной нити состоит из ряда повторных промывок теплой и холодной водой. Полная десульфурация при получении вискозной кордной нити не является необходимой. При последующем процессе вулканизации каучука, которым обкладывают кордную пряжу при образовании каркаса шины, в композицию специально вводится 2—3% серы от веса каучука или 10—12% от веса волокна. Поэтому наличие 0,2—0,3% серы, остающейся на вискозном волокне после промывки горячей водой, не может повлиять на поведение ткани при эксплуатации шин.

Характер реагента, применяемого для замасливания или авижажа кордной нити, оказывает очень большое влияние на сцепляемость ее с резиной и на поведение в процессе эксплуатации (динамические характеристики свойств волокон). Неправильный подбор реагентов для замасливания может значительно ухудшить экс-

* При получении нити на машине Нельсона операции десульфурации и отбелки отсутствуют.

плутационные свойства корда и тем самым снизить ходимость шин [5]. Поэтому выбору веществ, используемых для обработки кордной нити, необходимо уделять значительно большее внимание, чем это имеет место в настоящее время.

3. Так как кордная нить имеет значительно меньший номер, чем вискозный шелк, то сушку кордной нити проводят при более высокой температуре, чем сушку шелка. Температура сушки кордной нити в куличах $80-85^{\circ}$, а при сушке на цилиндрах на машинах непрерывного процесса $85-95^{\circ}$.

Интенсификация сушки имеет важнейшее значение при получении кордной нити на машинах непрерывного процесса.

4. Крученая кордная нить, полученная на машинах непрерывного процесса, подвергается дополнительному кручению. До настоящего времени, поскольку вопрос об оптимальных крутках для вискозной кордной нити окончательно не выяснен, обычно проводят два последовательных кручения. Первое кручение проводится на кольцекрытильных машинах тяжелого типа с числом оборотов веретен $4800-5000$ в минуту. На этих машинах нить получает крутку до 600 витков на метр. При этом происходит так называемая укрутка нити, в результате чего длина ее уменьшается на $15-20\%$ и соответственно снижается номер. Кордная нить, подвергнутая первому кручению, носит название стренги. Величина первой крутки зависит от номера нити. Чем выше общий номер нити, тем меньше величина первой крутки.

Второе кручение проводится на кольцекрытильных машинах с числом оборотов веретен $2400-3000$ в минуту. На кольцекрытильных машинах происходит одновременное сложение (трошение) двух (при номере нити 5,6) или более нитей (при более высоком номере) с круткой до $470-600$ витков на метр. На втором кручении кордную нить скручивают в обратную сторону для получения более уплотненной структуры нити. В отличие от первого кручения второе кручение приводит к некоторому увеличению (на $3-5\%$) длины нити. В результате сложения получается крученая кордная нить с номером $3-3,2$. Кордная нить такого номера может быть получена на машинах непрерывного процесса и без последующего трощения. Крученая нить принимается на фланцевую катушку. Вес паковки 1800 г.

По окончании кручения кордная нить иногда подвергается запариванию или действию токов высокой частоты с целью фиксации крутки и уменьшения перенапряжений в волокне. Однако, так как кордная нить благодаря наличию двух круток находится в более равновесном состоянии, чем нить крученого шелка, эти операции не являются необходимыми, особенно если учесть, что при пропитке корда на шинном заводе происходит выравнивание напряжений в волокне.

Крученую кордную пряжу направляют на сновку на ткацкий станок для приготовления кордной ткани.

Кручение кордной нити, а в ряде случаев и получение из нее ткани осуществляются на заводах вискозного волокна.

3. ОТДЕЛКА ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА

Технологическое и аппаратное оформление процесса отделки штапельного волокна определяется в основном формой волокна, поступающего на отделку, — волокно обрабатывается в виде непрерывной нити (отделка в жгуте) или в виде коротких волокон (отделка резаного волокна).

Отбеливается штапельное волокно только в тех случаях, когда оно используется для выработки тканей, окрашиваемых в светлые тона. В этом случае отбелка производится разбавленным раствором гипохлорита натрия (0,2—0,5 г/л) при температуре 30—35°.

Для десульфурации штапельного волокна применяется разбавленный раствор едкого натра (4—5 г/л) или смесь едкого и сернистого натрия при 60—70°. Обычно для этой цели используют канализационную щелочь после диализа, содержащую 25—30 г/л NaOH. Полная десульфурация волокна с применением специальных десульфорирующих реагентов применяется не всегда. Для значительного количества выпускаемого штапельного волокна, особенно для окрашиваемого при дальнейшей переработке в средние и темные тона, можно ограничиться частичной десульфурацией горячей водой, особенно в присутствии поверхностноактивных веществ, при которой содержание серы в волокне снижается до 0,2%. Так как для крашения вискозного штапельного волокна применяют, как правило, сернистые красители и крашение проводят в щелочной среде, то при этом процессе происходит дополнительное удаление серы с волокна.

Для отмывки штапельного волокна от серной кислоты расходуется значительное количество воды — до 200 л на 1 кг волокна. Для ускорения промывки воду обычно нагревают до 60—80°. С целью уменьшения расхода пара целесообразно использовать тепло промывных вод. Поэтому спускаемая в канализацию вода пропускается иногда через теплообменники, где она подогревает свежую воду, поступающую на промывку. Это дает возможность значительно уменьшить расход пара на промывку штапельного волокна. После промывки волокно часто подвергается кислотке разбавленным раствором серной кислоты (0,5 г/л) при 20° для удаления следов железа с волокна и затем после ряда повторных промывок и обработки разбавленным раствором NaHCO_3 обрабатывается эмульсиями 3—4 г/л жировых веществ, при 50—60°. Цель указанной обработки — повышение мягкости и рассыпчатости волокна.

Жгут штапельного волокна, выходящий из прядильной машины, уносит на себе 45—60% сероуглерода от общего количества сероуглерода, израсходованного при ксантогенировании. Это количество сероуглерода может и должно быть регенерировано. Регенерация сероуглерода из жгута осуществляется так же, как и регенерация сероуглерода из вискозного бобинного шелка, — обработкой горячей водой с последующей конденсацией паров сероуглерода, выделяющихся из волокна. Сконденсированный сероуглерод обрабатывают разбавленным раствором щелочи (для нейтрализации кислых примесей). При обработке горячей водой происходит и оконча-

тельное разложение ксантогената, оставшегося в волокне, что уменьшает возможность образования склеек.

Обработку жгута горячей водой и отгонку паров сероуглерода осуществляют обычно в промывном желобе (рис. 113), в который поступает жгут волокна, выходящий с прядильной машины. При получении упрочненного волокна в желобе производится вытягивание жгута на 20—40 %.

Желоб должен быть герметически закрыт, что достигается установкой гидравлического затвора. В крышке желоба имеются штуцеры для выхода газо-паровой смеси. Длина желоба 15—25 м.



Рис. 113. Желоб для регенерации сероуглерода из жгута

а время пребывания жгута в нем около 10—20 сек. Концентрация сероуглерода в смеси паров воды и сероуглерода составляет 8—10 %. Пары выходят из желоба, проходят через холодильники и конденсируются в сборнике (отделитель сероуглерода). При обработке жгута по этой схеме и длине пути жгута в желобе 15—25 м может быть регенерировано до 90 % от общего количества сероуглерода, находящегося в волокне, т. е. около 40—50 % от общего количества израсходованного сероуглерода. Вместо желоба на заводах штапельного волокна в последнее время устанавливаются герметически закрытые трубы (из фарфора или фаолита) (рис. 114), что полностью устраняет выделение паров в помещение цеха.

Схема регенерации сероуглерода при производстве штапельного волокна приведена на рис. 115.

На количество регенерированного CS_2 влияет:

1. Температура в желобе. Чем выше температура в желобе, тем полное происходит отгонка CS_2 из жгута. Для увеличения количества улавливаемого CS_2 желательно, чтобы жгут волокна проходил не

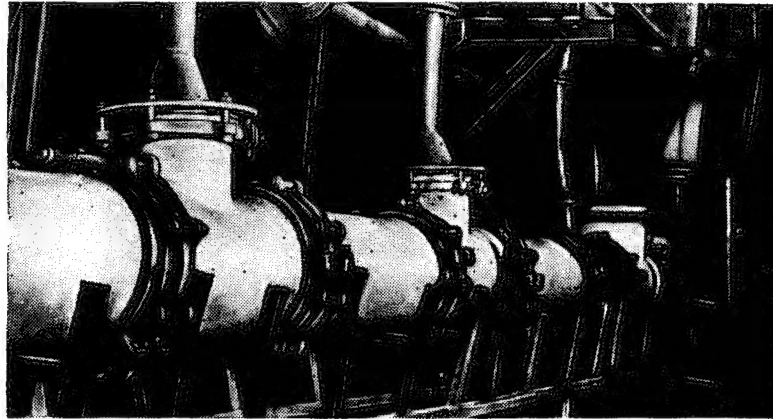


Рис. 114. Труба для регенерации сероуглерода

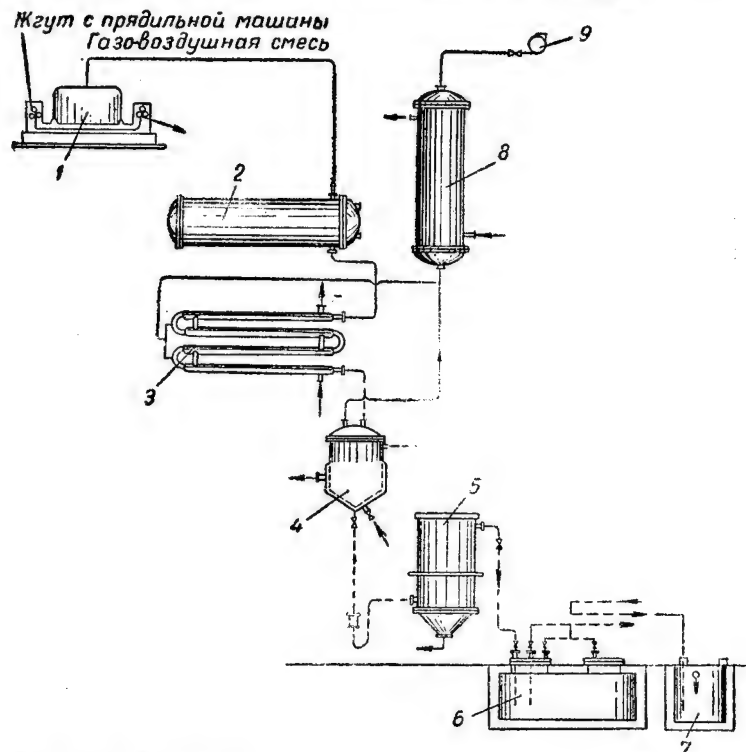


Рис. 115. Схема регенерации сероуглерода в промывном желобе:
1 — желоб; 2 — предварительный холодильник; 3 — дополнительный холодильник; 4 — сборник (отделитель CS_2); 5 — колонка со щелочью; 6 — бак для CS_2 ; 7 — ловушка для CS_2 ; 8 — газовый холодильник; 9 — вентилятор
— — — — — пары CS_2 ; — — — — — жидкий CS_2

горячей воде, а над водой, в паровом пространстве при 95—100°. В этом случае часть CS_2 не попадает в воду и не выливается с водой в канализацию. Потери CS_2 соответственно уменьшаются.

2. Аппаратурное оформление процесса и, в частности, тщательность герметизации трубы или желоба и их длина. Чем больше длина желоба, тем полнее отгонка CS_2 .

3. Расстояние между установкой для улавливания CS_2 и прядильной машиной. Чем меньше это расстояние, тем меньше возможность подсоса воздуха и тем меньше потери CS_2 из газо-паровой смеси при подаче ее на регенерационную установку.

При отделке штапельного волокна в резаном виде регенерацию сероуглерода целесообразно проводить до резки волокна.

Во избежание выделения в помещение цеха небольших количеств CS_2 , оставшихся на волокне после обработки его в желобе, подачу жгута на резальную машину целесообразно осуществлять не по воздуху, а при помощи гидротранспортера (холодной водой по трубам).

При всех методах регенерации сероуглерода необходимо учитывать взрыво- и пожароопасность его смеси с воздухом. С целью уменьшения опасности взрыва и пожара устанавливают на пути движения газо-воздушной смеси предохранительную сетку. Установку для улавливания и конденсации сероуглерода обычно помещают вне цеха.

На ряде заводов вискозного штапельного волокна за границей, в частности в ГДР, установки для регенерации размещают в прядильном цехе около желоба прядильной машины. Благодаря значительно меньшей длине воздухопроводов, по которым подается газо-паровая смесь, и соответственно меньшим потерям CS_2 , количество регенерированного CS_2 увеличивается и достигает 50—55 % от общего количества израсходованного CS_2 .

Выбор метода отделки вискозного штапельного волокна (в жгуте или в резаном виде), так же как и других видов штапельного волокна, обусловлен требованиями к качеству волокна.

Вопрос о целесообразности отделки штапельного волокна в жгуте или в резаном виде до настоящего времени окончательно не решен, хотя свыше 80 % от общего количества вырабатываемого вискозного штапельного волокна отделяется в резаном виде.

Отделка в резаном виде может проводиться в двух вариантах:

1. Резка волокна непосредственно после выхода его из желоба или трубы. При этом варианте получается волокно, обладающее более устойчивой извитостью и, следовательно, большей сцепляемостью.

2. Резка волокна после промывки и отделки непосредственно перед сушкой. В этом случае условия труда значительно лучше, однако сцепляемость волокон ниже, чем при предыдущем варианте.

Метод отделки волокна в резаном виде имеет следующие преимущества:

а) возможность получения извитого волокна, обладающего сравнительно высокой сцепляемостью и, следовательно, лучшей

способностью к переработке как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами;

б) меньшие габаритные размеры отделочной машины, чем при отделке в жгуте; так, например, длина прядильно-отделочного агрегата при отделке в резаном виде составляет 100—150 м, в то время как длина машины такой же производительности при отделке в жгуте доходит до 200—250 м. Необходимо, однако, отметить, что конструкция машин для отделки штапельного волокна в резаном виде сложнее, чем для отделки в жгуте, и, кроме того, новые типы машин для отделки в жгуте имеют меньшую длину, чем применявшиеся ранее;

в) более высокая производительность прядильно-отделочного агрегата.

Однако, наряду с указанными преимуществами, метод отделки штапельного волокна в резаном виде имеет и ряд недостатков, основными из которых являются:

а) необходимость ряда дополнительных операций при переработке резаного волокна, в частности расчесывания волокон перед получением из них пряжи;

б) большие потери волокна в процессе его отделки.

Повышение сцепляемости волокон при выпуске штапельного волокна в жгуте может быть достигнуто применением при отделке его специальных препаратов.

При отделке в резаном виде волокно, выходящее из промывного желоба, поступает на резальную машину, а затем отделяется на отделочных машинах, которые агрегированы с прядильными машинами.

При использовании штапельного волокна в смеси с хлопком длина резаного волокна составляет 38 ± 2 мм, при использовании в смеси с шерстью — не менее 60 мм.

Отделка резаного волокна производится на колосниках или на сетках, которые одновременно служат для передвижения волокон на машине.

Качество отделки резаного волокна зависит от толщины и равномерности слоя волокон на колосниках или на сетках. Для выравнивания слоя резаного волокна на отделочных машинах иногда применяют вращающиеся грабли. Толщина слоя волокна зависит от производительности прядильной части агрегата, ширины слоя и скорости движения волокон в отдельных секциях аппарата.

При отделке резаного волокна на колосниковых машинах производится непрерывное шевеление слоя волокна. Это ускоряет обработку волокна, но одновременно увеличивает потери его с промывными водами. Эти потери при отделке более короткого волокна хлопкового типа доходят до 10 % от веса волокна. При отделке волокна на сетчатых машинах, на которых слой волокна лежит неподвижно, такие потери не имеют места.

Практика показывает, что как чрезмерно тонкий (около 5 см), так и слишком толстый (25—30 см) слой волокон на колосниках или

етках отделяются одинаково плохо. При тонком слое отделочные астворы слишком быстро и неравномерно проходят через волокно, при слишком толстом слое растворы трудно проникают во все места слоя. Оптимальной следует считать толщину слоя волокна — 10 см.

При отделке штапельного волокна в резаном виде на колосниках или сетках отделочными растворами и промывными водами смывается некоторое количество волокон, которые должны быть уловлены в ловушках.

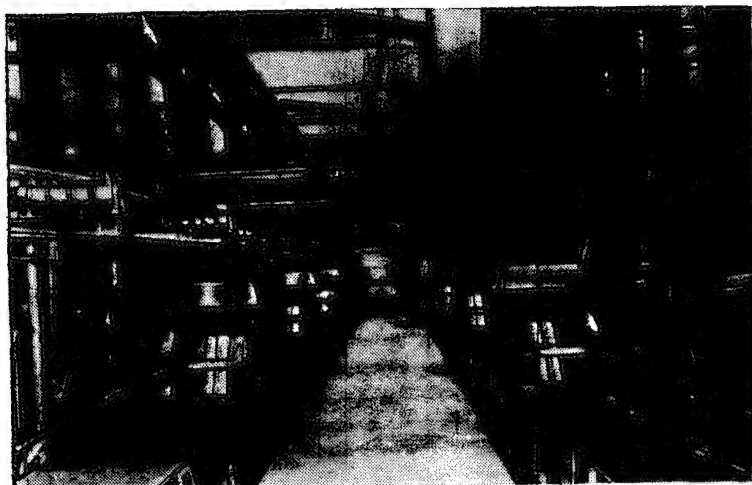


Рис. 116. Общий вид машин для отделки штапельного волокна в жгуте

При отделке штапельного волокна в жгуте обработка производится в проходном аппарате, который в большинстве случаев агрегирован с прядильной машиной. Скорость прохождения жгута в секциях проходного аппарата должна совпадать со скоростью формирования волокна и обычно составляет 50—70 м/мин. Если отдельные операции отделки волокна не могут быть завершены за время прохождения жгута через одну секцию (барку) аппарата, то процесс продолжается в двух или нескольких барках. Так, например, промывка кислого жгута проводится в четырех или в пяти барках, десульфурация — в двух барках. Длина проходного аппарата зависит от числа отделочных операций и обычно составляет 110—125 м (рис. 116).

Сушка штапельного волокна в жгуте производится в ленточных сушилках или, что более целесообразно, в роliko-петлевых сушилках с сушкой петель жгута под натяжением. Перед сушкой жгут отжимается между вальцами, в результате чего влажность волокна снижается с 300—400 до 200—240 %, а при отжиме между двумя парами вальцев — до 150—180 %.

Для мыловки штапельного волокна применяются различные вещества. Сравнительно широкое распространение получили для этой цели сложные эфиры полигликолей с высшими жирными кислотами, например моностеариновый эфир гексаэтиленгликол: $C_{17}H_{35}COO(C_2H_4O)_6OH$. Для обработки волокна применяются 0,1—0,3 %-ные растворы этих веществ.

Производительность отделочной машины составляет 10—20 тыс. кг волокна в сутки. Сушка резаного волокна с влажностью 150—200 % (после отжима на центрифугах или на вальцах) произ-

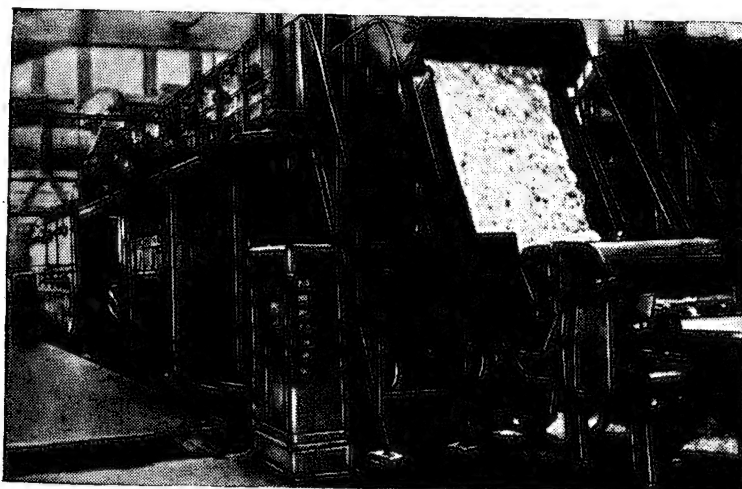


Рис. 117. Сушилка для резаного штапельного волокна

водится в ленточной сушилке, в которой ленты расположены параллельно одна над другой. Перед сушкой волокно обычно разрыхляют. Температура сушки 85—95°. На некоторых заводах сушка штапельного волокна проводится при начальной температуре 110—115° и конечной 70—75°. Продолжительность сушки нормально разрыхленного штапельного волокна 1,5—2 часа.

На рис. 117 показан общий вид сушилки для резаного штапельного волокна.

В последнее время для сушки резаного штапельного волокна предложены новые типы сушилок, в которых штапельное волокно сушится на ряде последовательно установленных барабанов с перфорированной поверхностью. Сушка волокна на этих барабанах значительно ускоряется. Количество испаряемой влаги на таких, а также других интенсифицированных сушилках повышается до 15—20 кг/час с 1 м² поверхности сушилок вместо 5—6 кг/м²/час, как это имеет место на обычных ленточных сушилках. Производительность интенсифицированных сушилок составляет 15—20 т волокна в сутки.

В табл. 67 приведены данные о числе и последовательности операций отделки вискозного штапельного волокна в жгуте и в резаном виде (при отсутствии отбелки волокна).

Таблица 67

Операции отделки штапельного вискозного волокна

Номер операции	Отделка в жгуте	Отделка в резаном виде
1	Промывка в желобе и регенерация сероуглерода	Промывка в желобе и регенерация сероуглерода
2	Промывка на отделочной машине	Резка жгута
3	Десульфурация	Промывка
4	Промывка	Десульфурация
5	Кисловка	Промывка
6	Промывка	Кисловка
7	Мыловка или замасливание	Промывка
8	Отжим на вальцах	Мыловка или замасливание
9	Разрыхление	Отжим на вальцах
10	Сушка	Разрыхление
11	Упаковка	Сушка
12	—	Упаковка

При выпуске с завода частично десульфированного волокна операции 3 и 4, а иногда операции 3—6 исключаются из общего цикла отделочных операций. При отделке в жгуте резка волокон проводится по окончании отделки (перед сушкой) или на текстильных фабриках. При получении штапельированного жгута процесс резки вообще исключается и заменяется разрывом жгута.

Значительный экономический интерес представляет осуществленное на Калининском комбинате увеличение веса кипы штапельного волокна, отправляемого на погрузку, с 130—140 до 200 кг без увеличения размеров кипы (обвязка кипы проволокой). Плотность упаковки кипы 400 кг/м³. Реализация этого мероприятия обеспечивает возможность увеличения загрузки кип в вагоны на 40—50 %.

При применении более мощных гидравлических прессов плотность упаковки может быть дополнительно повышена до 600—700 кг/м³.

Одним из важных достижений в производстве вискозного штапельного волокна за последние годы является получение волокна с периодическими утонениями, создающими возможность резкого уменьшения числа переходов при переработке волокна на прядильной фабрике.

Этот способ, предложенный советскими исследователями З. Ф. Кипершлаком, Л. С. Лифшицем и Е. М. Могилевским, резко упрощает процесс переработки штапельного волокна в текстильной промышленности и тем самым значительно повышает эффективность и народнохозяйственную целесообразность его производства.

В настоящее время, как уже указывалось, в большинстве случаев выпускается резаное штапельное волокно, которое перерабатывается в текстильной промышленности в чистом виде или в смеси с шерстью или другими волокнами по обычным методам, применяемым на прядильных фабриках: рыхление, трепание, кардо- и гребнечесание. Общее число операций (переходов), необходимых для получения пряжи из штапельного волокна по обычной технологической схеме, применяемой при получении пряжи из натурального волокна, составляет 9—12.

Однако большинство этих операций, необходимых при переработке природных волокон (хлопок, шерсть), излишни при переработке в пряжу жгутов искусственного волокна. В отличие от природных волокон, искусственные волокна не содержат механических загрязнений, а распрямленность и параллельность этих волокон обеспечиваются уже в процессе их формирования. Непосредственное превращение жгута в ленту, ровницу или пряжу обуславливает не только значительное упрощение и удешевление производства, но и экономию рабочей силы и сырья (уменьшение отходов) и сохранение качества волокна, которое обычно ухудшается в процессе рыхления, трепания и чесания.

Для получения ленты или ровницы из жгутов искусственного волокна предложены различные способы и аппараты, большинство из которых имеет технологические или конструктивные недостатки. Один из наиболее приемлемых аппаратов для получения коротких параллелизованных волоконцев путем разрывания жгутов при прохождении через три зажимные пары вальцов, вращающихся с последовательно увеличивающейся скоростью, разработан в Советском Союзе П. К. Кориковским и В. Е. Соловьевым. Однако этот метод разрыва обычного штапельного волокна также не дает вполне удовлетворительных результатов. Показатели механических свойств волокна ухудшаются из-за перенапряжения, которое волокна испытывают при разрыве. Волокна получаются неравномерными по длине, и производительность разрывной машины невелика.

Эти недостатки устраняются при использовании способа получения штапельного волокна с местными утонениями. При формировании волокна по этому способу в нем через определенные, заранее заданные расстояния, соответствующие длине коротких волоконцев штапельного волокна, образуются более тонкие места (утонения), в которых волокно имеет меньшую прочность. Получение таких волокон достигается периодическим прекращением подачи к фильере прядильного раствора путем включения перед прядильным червяком специального приспособления. Основная деталь этого приспособления — вращающийся цилиндрический золотник (кран), который два раза за один оборот прекращает доступ прядильного раствора в прядильный червяк, а следовательно, и к фильере. Необходимое расстояние между утоненными участками в волокне регулируется скоростью вращения золотника и может быть определено по уравнению:

$$l = \frac{v}{nk},$$

где l — длина волокна между утонениями;
 v — скорость формования;
 n — число оборотов золотника;
 k — количество перекрывающих лопаток за 1 оборот.

Диаметр волокна в местах утонения на 30—40% меньше, чем обычного волокна. Степень утонения волокна регулируется временем и степенью перекрытия трубки, по которой поступает прядильный раствор к фильере.

Последующий разрыв волокон происходит только в месте утонения. Усилие, необходимое для разрыва жгута, уменьшается в несколько раз, а волокна получают равномерными по длине и обладающими высокой прядильной способностью. Сцепляемость элементарных волокон обуславливает целостность получаемой ленты.

Из вырабатываемого по этому способу штапельного волокна высококачественная пряжа изготавливается в 2—3 перехода, что приводит к резкому уменьшению числа аппаратов и расхода рабочей силы на прядильных фабриках.

Широкое использование изложенного метода, осуществленного уже в производственных условиях на одном из заводов вискозного волокна, имеет большое технико-экономическое значение. Необходимо, однако, отметить, что штапельное волокно с местными утонениями не может иметь универсального применения. Получение волокна с повышенной прочностью или с повышенной извитостью, что имеет особое значение при использовании штапельного волокна в смеси с другими волокнами, при производстве штапельного волокна с местными утонениями затрудняется.

Большое значение для повышения качества штапельного волокна и расширения областей его применения имеет получение волокна, обладающего повышенной устойчивостью к смятию, гидрофобностью, способностью окрашиваться кислотными красителями и другими специфическими свойствами.

4. КАЧЕСТВО ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Основные требования, предъявляемые к качеству различных искусственных и синтетических волокон, и методы регулирования отдельных свойств волокон были изложены в гл. VI. Все эти положения полностью относятся и к различным типам вискозного волокна (вискозный шелк, кордная нить и штапельное волокно). Поэтому здесь мы ограничимся только кратким описанием важнейших свойств вискозных волокон:

1. Химический состав вискозного волокна (гидратцеллюлоза) определяет его устойчивость к действию различных реагентов. При действии концентрированных минеральных кислот при нормальной температуре и разбавленных кислот при повышенной температуре, а также при длительном действии разбавленных кислот при нормальной температуре вискозное волокно разрушается и его механические свойства снижаются. Аналогичные процессы происходят также при действии разбавленных растворов щелочей при повышен-

ной температуре в присутствии кислорода воздуха. Волокно сильно набухает в разбавленных растворах щелочи, быстро растворяется в медно-аммиачном растворе. Вискозное волокно вполне устойчиво к действию органических растворителей, особенно неполярных (бензин, бензол), в которых оно почти не набухает.

2. Вискозное волокно не термопластично. Поэтому при повышении температуры до $100-120^{\circ}$ прочность вискозного волокна не только не снижается, но, наоборот, благодаря частичному удалению влаги из волокна несколько повышается [6]. Изделия из вискозного волокна могут в течение сравнительно непродолжительного времени применяться при $100-120^{\circ}$ без понижения их механических свойств. При отсутствии влаги и кислорода воздуха (исключается возможность гидролитической и окислительной деструкции) изменение прочности волокна не имеет места и при повышении температуры до $130-150^{\circ}$ [4].

3. Средняя степень полимеризации целлюлозы в вискозном волокне $300-350$, а в вискозном корде $350-400$. В препаратах высокопрочного корда и штапельного волокна степень полимеризации в ряде случаев составляет $500-600$.

Так же как и препараты исходной целлюлозы, вискозные волокна являются полидисперсными продуктами. Содержание α -целлюлозы в волокне $87-89\%$ (от веса абсолютно сухого волокна). Удельный вес вискозного волокна почти не отличается от удельного веса исходной целлюлозы и равен $1,51-1,52$.

4. Разрывная длина вискозного шелка в сухом состоянии $16-20$ км. При формовании с одновременной пластификацией и вытягиванием разрывная длина может быть повышена до $25-30$ км.

Разрывная длина вискозного корда составляет $27-32$ км, а для препаратов высокопрочного корда доходит до $40-45$ км.

Разрывная длина штапельного вискозного волокна в зависимости от условий его применения изменяется от $14-16$ км (при применении в смеси с шерстью) до $20-25$ км (при применении в смеси с хлопком).

5. В мокром состоянии вискозное волокно, получаемое в обычных условиях формования, теряет $50-60\%$ прочности. При получении прочного волокна (с разрывной длиной больше $23-24$ км) или повышении степени полимеризации целлюлозы в вискозном волокне потеря прочности в мокром состоянии снижается до $30-40\%$.

6. Разрывное удлинение вискозного волокна изменяется в широких пределах (от $8-10$ до $25-30\%$) в зависимости от условий формования, степени ориентации макромолекул в волокне и их релаксации. Вискозный шелк и штапельное волокно, применяемые для изготовления трикотажных изделий, имеют в сухом состоянии удлинение $20-24\%$, а применяемые в ткацком производстве — $18-22\%$. Волокно, используемое для изготовления кордной пряжи и ткани, имеет удлинение $8-14\%$. Как правило, в мокром состоянии удлинение волокна превышает на $3-4\%$ удлинение того же волокна в сухом состоянии.

7. Полностью обратимые удлинения вискозных волокон, так же как и других гидратцеллюлозных волокон, невелики и не превышают 1,5—1,7 %. Значительное повышение этой величины пока не представляется возможным.

8. Устойчивость вискозных волокон к действию многократных деформаций, меняющихся по величине и по знаку, значительно изменяется в зависимости от номера элементарного волокна и условий формирования. Чем равномернее структура волокна, чем выше номер элементарного волокна, тем выше устойчивость его к указанным воздействиям.

9. К числу важных показателей, определяющих внешний вид вискозного волокна и получаемых из него изделий, относится оттеночность и наличие пятен. Оттеночность волокна может вызываться различными причинами, в частности различием в условиях формирования и неодинаковым содержанием в свежесформованном волокне остаточного ксантогената, а также недостаточной чистотой растворов, применяемых для промывки и отделки.

10. Как правило, весь вискозный шелк и большая часть штапельного волокна выпускаются матированными. Матирование производится двуокисью титана (0,1—2,0 % от веса волокна), которая добавляется при измельчении щелочной целлюлозы или при растворении ксантогената целлюлозы. Кордная нить не матируется.

11. Одной из трудных задач, которую необходимо решить при производстве высококачественного вискозного волокна, является получение равномерно окрашивающегося волокна. При получении кордной нити это не имеет практического значения. Однако и в этом случае равномерная окрашиваемость может служить показателем равномерности структуры. Для получения равномерно окрашивающегося волокна необходимо обеспечить постоянство свойств вискозного раствора (особенно зрелости), одинаковые условия формирования (путь нити в ванне, расположение крючков в ванне, условия циркуляции ванны, натяжение нити), одинаковые условия сушки (во избежание пересушивания поверхностных слоев волокна). Все это обеспечивает повышение однородности структуры и тем самым более равномерную диффузию красителя в различные слои волокна. Большое влияние на равномерность окрашивания оказывает постоянство номера волокна.

Повышение равномерности окрашивания волокна или получаемых из него изделий может быть достигнуто также путем запаривания влажного волокна при 120—140° в течение 30—40 мин. В результате этой обработки не только повышается равномерность окрашивания, но и происходит уплотнение (кристаллизация) волокна, что приводит к уменьшению потери прочности в мокром состоянии и снижению растворимости в щелочи.

При получении вискозного волокна сравнительно широкое распространение имеет метод крашения в массе. Промышленная реализация этого метода значительно упрощает и удешевляет получение окрашенного волокна. При одном и том же расходе красителя, при крашении в массе получают более глубокие и яркие тона, чем при

последующем окрашивании сформованного волокна. Одновременно повышается и прочность окраски.

Условия проведения процесса и характер применяемых красителей существенно различаются при крашении в массе шелка и штапельного волокна. При крашении в процессе формирования вискозного шелка, для которого требуется большая гамма цветов и более высокая прочность окрасок, обычно применяется суспензионное крашение, т. е. используются стабилизированные суспензии пигментов или красителей. Для этой цели применяются пигменты различных типов: для крашения в черный и серый цвет — преимущественно сажа, для крашения в другие цвета — в основном азопигменты.

Из нерастворимых красителей, обеспечивающих прочную окраску волокна, используются в основном различные кубовые красители. Применяемые для получения суспензий пигменты или красители должны обладать высокой степенью дисперсности (размер частиц не более 1 мк) и однородностью по величине частиц. Для выполнения этого требования красители подвергают длительному размолу в присутствии поверхностноактивных веществ, снижающих твердость материала и повышающих устойчивость образующихся суспензий*.

Размол производят на коллоидной или вибрационной мельнице. В качестве диспергатора применяют сульфитный щелок, лейканоль или диспергатор НФ (продукт конденсации формальдегида и бета-нафталинсульфокислоты). По окончании размола суспензия красителя разбавляется водой в 2—3 раза и отстаивается в течение 24—40 час. от более грубых частиц, наличие которых ухудшает фильтрацию раствора и увеличивает засорение отверстий фильер. Дополнительное отделение этих частиц целесообразно проводить сепарированием суспензии на центрифугах с большим числом оборотов.

После отделения от грубо диспергированных частиц водная суспензия красителей, содержащая 80—100 г/л красителя, смешивается с вискозным раствором в аппарате с мешалкой (число оборотов мешалки 100 в 1 минуту), перемешивается в течение 30—60 мин., отфильтровывается, выдерживается под вакуумом в течение 2—3 час. для удаления пузырьков воздуха и затем подается на прядильную машину. Количество пигмента или красителя, расходуемого для окрашивания волокна, составляет в зависимости от глубины окраски и характера применяемого красителя от 0,5 до 5% от веса волокна.

Используя этот метод, на одном из комбинатов химического волокна в течение длительного времени выпускают значительное количество вискозного бобинного шелка, окрашенного в процессе формирования. Одновременно вырабатывают шелк, окрашенный в 12 различных цветов. Несмотря на известные осложнения в последующей отделке и проводке 12 отдельных потоков окрашенного

* Детальнее по этому вопросу см. Д. Ц. Кантор, Окрашивание искусственных волокон в массе, Гизлегпром, 1941, стр. 88.

шелка, этот эффективный метод производства окрашенного вискозного волокна получает все более широкое распространение.

12. Свойства вискозного волокна можно изменять в сравнительно широких пределах путем применения ряда дополнительных обработок.

Эти обработки производятся с целью:

- а) получения вискозного шелка и, особенно, штапельного волокна, способных окрашиваться кислотными красителями;
- б) получения вискозного волокна, обладающего пониженной сминаемостью;
- в) получения волокна, обладающего водоотталкивающими свойствами;
- г) получения волокна с повышенными теплоизоляционными свойствами.

Получение вискозного штапельного волокна, окрашиваемого кислотными красителями, представляет значительный интерес для совместной переработки его в смеси с шерстью. В этом случае устраняется необходимость двухванного крашения (сначала окрашивается штапельное волокно субстантивными красителями, а затем шерстяное волокно кислотными красителями), которое усложняет процесс крашения и снижает эксплуатационные свойства получаемых изделий. Для решения этой задачи необходимо добавлять к вискозному раствору вещества, окрашивающиеся кислотными красителями*. Наиболее целесообразно для этой цели прибавлять белковые вещества. Опыты показали, что наличие 8—10% белковых веществ (от веса волокна), равномерно распределенных в вискозном волокне, обеспечивает интенсивную окраску его кислотными красителями. Основное затруднение при осуществлении этого мероприятия — сильная деструкция белковых веществ в 6—7%-ном растворе щелочи, применяемом для растворения ксантогената. Продукты гидролиза белков растворяются в воде и в разбавленной щелочи и удаляются при промывке и десульфурации волокна. Полученные С. Н. Даниловым и С. М. Ризовым данные показывают, что после промывки и десульфурации в волокне остается не более 10—15% белковых веществ (казеин, продукты гидролиза шерсти) от количества, введенного в вискозный раствор. Уменьшение деструкции белков может быть достигнуто снижением продолжительности действия щелочи на растворенные белки. Это условие обеспечивается добавлением раствора белков в 1%-ном растворе щелочи при помощи смешивающего насосика в вискозный раствор, поступающий на прядильную машину, аналогично тому, как вводится суспензия красителя при крашении шелка в массу.

Другим методом получения вискозного волокна, окрашиваемого кислотными красителями, является обработка волокна раствором мочевины или меламина и формальдегида с образованием на волокне при последующем нагревании в присутствии катализа-

* При крашении штапельного волокна в массе необходимость в этих добавках, естественно, отпадает.

торов мочевино-формальдегидной или меламина-формальдегидной смолы, чем одновременно достигается понижение сминаемости вискозного волокна. По этому методу волокно обрабатывается 5 %-ным водным раствором низкомолекулярных продуктов конденсации мочевины (или меламина) и формальдегида, еще растворимых в воде, затем волокно отжимается и высушивается при повышенной температуре. Для получения волокна, обладающего пониженной сминаемостью и окрашивающегося кислотными красителями, достаточно наличия на волокне 2—3 % смолы (от веса волокна).

Основной недостаток этого метода — необходимость применения высокой температуры (130—140°) для проведения процесса поликонденсации (при применении хлористого аммония или едкого натра в качестве катализаторов). При этой температуре происходит частичное улетучивание формальдегида, что приводит к ухудшению условий труда. Процесс поликонденсации мочевины с формальдегидом при более низких температурах (80—100°) происходит в присутствии кислых катализаторов. При обработке вискозного волокна необходимо применять в качестве катализатора только органические кислоты во избежание деструкции волокна при повышенных температурах. Обычно в качестве кислого катализатора применяют муравьиную или борную кислоту.

При нанесении на ткань меламина-формальдегидной смолы сминаемость уменьшается в большей степени, чем при применении таких же количеств мочевино-формальдегидной смолы. Устойчивость к истиранию снижается в меньшей степени. Условия обработки ткани при применении меламина-формальдегидной смолы: время 4—5 мин., температура 135—145°, катализатор процесса поликонденсации — NH_4Cl (0,2 % от веса смолы).

Для уменьшения сминаемости вискозного волокна и получаемых из него изделий предложен и ряд других методов. Из них можно отметить [8] метод Прикса (ФРГ), который заключается в обработке

волокон раствором глиоксаля $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, образующего химические

связи между макромолекулами. Преимуществами этого способа является проведение сушки волокон при более низкой температуре (95—100°), отсутствие специфического запаха волокна или ткани, который имеет место при обработке мочевино-формальдегидной смолы.

Другой из этих методов — метод Дин-Ривера (США), заключающийся в обработке волокон продуктами поликонденсации полисахаридов и кетонов (например, крахмала и ацетона) с формальдегидом в присутствии щелочных катализаторов. При взаимодействии продукта поликонденсации с целлюлозой образуется химическое соединение, которое, кроме повышения несминаемости, сообщает волокну или изделию свойства, достигаемые при применении несмываемого аппрета [9].

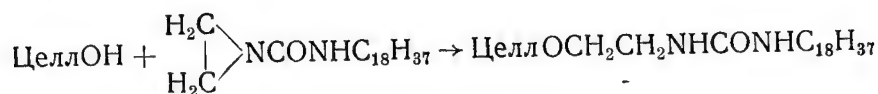
В результате указанных обработок сминаемость волокна (определяемая по углу волокна после смятия) снижается минимум в два раза. Одновременно уменьшается на 30—40% поглощение влаги волокном. При правильно проведенных обработках прочность волокна снижается не более чем на 10—12% [8].

Необходимо, однако, отметить, что в результате обработки вискозного волокна или получаемых из него изделий смолами, устойчивость их к истиранию и многократным деформациям в большинстве случаев снижается и соответственно понижается носкость изделий. Этот факт необходимо учитывать при выборе типа и количества смолы, наносимой на волокно с целью уменьшения его сминаемости.

Применение вискозного волокна, обладающего водоотталкивающими свойствами, представляет интерес при изготовлении плащей и ряда технических изделий. Существенный интерес представляет также придание таких свойств штапельному волокну, используемому в смеси с шерстью для получения одежных тканей. Для придания водоотталкивающих свойств вискозное волокно обрабатывают реагентами, молекулы которых содержат большой углеводородный радикал. Так, например, для этой цели применяется продукт конденсации изоцианата с этиленимином



Для пропитки волокна это вещество применяется в виде 4—6%-ной водной эмульсии. Затем волокно отжимается на центрифуге и сушится при 110—120°. При этой температуре, по-видимому, происходит взаимодействие этого соединения с целлюлозой в результате разрыва цикла по схеме:



Количество смолы, удерживаемой волокном, составляет 1,5—2% от веса волокна.

В результате этих обработок количество влаги, поглощаемой вискозным волокном, понижается в 2—2,5 раза, в известной степени повышается устойчивость к стирке.

Повышение теплоизоляционных свойств вискозного волокна осуществляется путем получения так называемого полого волокна, т. е. волокна, имеющего внутреннюю воздушную прослойку. Одновременно значительно понижается удельный вес волокна — до 0,8—1. Такое волокно получается замешиванием тонко суспендированного воздуха в вискозный раствор или добавлением (после удаления воздуха из прядильного раствора) 2—3% сероуглерода в прядильный раствор. Механическая прочность такого волокна вследствие наличия

воздушной прослойки значительно понижена. В качестве теплоизоляционного материала такое штапельное волокно представляет в ряде случаев практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Архангельский, Е. М. Лев, Л. В. Калмыкова, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, Гизлегпром, 1955, стр. 176.
 2. Е. М. Могилевский, О. М. Хорькова, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, Гизлегпром, 1955, стр. 71.
 3. K. Götze, Chemiefasern nach dem Viscoseverfahren, 1951, S. 622.
 4. Т. А. Финкельштейн, В. А. Каргин, З. А. Роговин, «Текстильная промышленность», 10, № 8, 9 (1950).
 5. E. Pieper, Kautschuk u. Gummi, № 7, 198 (1954). Перевод статьи см. сб. «Химия и технология искусственного волокна», ИЛ, 1955, стр. 101—119.
 6. З. А. Роговин, В. А. Каргин, В. А. Смирнов, «Текстильная промышленность», 1, № 3, 40 (1941).
 7. Ф. И. Садов, Е. О. Вильдт, «Текстильная промышленность», № 1, 29 (1950).
 8. E. Pieper, Reyon, Zellwolle, 104, 176 (1953).
 9. Reyon, Zellwolle, № 9, 604 (1955).
-

Глава XIV

ПРОИЗВОДСТВО ВИСКОЗНОЙ ПЛЕНКИ

Наряду с широким развитием производства вискозного волокна в значительных количествах получается и вискозная пленка, так называемый целлофан. В настоящее время достаточно определенно наметились области применения этой пленки, в которых ее использование вполне целесообразно, а в ряде случаев и необходимо.

Благодаря красивому внешнему виду, прозрачности и невысокой стоимости вискозная пленка широко применяется в качестве декоративного упаковочного материала, особенно в тех случаях, когда требуется предохранить от загрязнений и пыли пищевые продукты, кондитерские и парфюмерные изделия. Большое распространение получило использование этой пленки для изготовления колбасных оболочек. Малое набухание в неполярных растворителях, в частности в бензине, определяет целесообразность использования гидратцеллюлозной пленки в качестве внутреннего прокладочного слоя при изготовлении гибких бензопроводов и для других аналогичных целей.

Из всех видов гидратцеллюлозной пленки в настоящее время в промышленном масштабе получается только вискозная пленка.

Производство вискозной пленки было начато в 1913 г. В 1955 г. мировое производство вискозной пленки, по неполным данным, превышало 150 тыс. т.

Схема производства, последовательность и условия проведения отдельных операций для вискозного волокна и пленки в основном совпадают.

Вискозный раствор после фильтрации и удаления воздуха поступает на пленочную машину, где происходит формирование пленки в ванне, содержащей серную кислоту и сульфаты. Сформованная пленка тщательно промывается, проходит цикл отделки, идентичный с процессом отделки вискозного волокна (дополнительной, специфической операцией при отделке пленки является пластификация), сушится, сортируется и упаковывается.

Ниже излагаются особенности производства вискозной пленки по сравнению с производством вискозного волокна.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ВИСКОЗНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ПЛЕНКИ

Процесс получения вязких растворов, применяемых для формирования пленки, и свойства этих растворов характеризуются следующими особенностями:

1. Для формирования пленки применяют вязкие растворы со значительно более высокой зрелостью, чем при формировании волокон. Если при формировании волокон по однованному способу применяют растворы со зрелостью 10—12 мл (по NH_4Cl), то при производстве вязкой пленки зрелость раствора, поступающего на прядильную машину, повышается до 4—5 мл. Это обстоятельство объясняется значительно большей толщиной вязкой пленки (20—50 мк) по сравнению с толщиной элементарного волокна (10—12 мк). Чтобы обеспечить образование пленки, необходимо применять менее устойчивые, более зрелые вязкие растворы. Основное затруднение, возникающее при применении зрелых вязких растворов для формирования волокна по однованному способу, заключающееся в неравномерной структуре получаемого волокна, при формировании вязкой пленки не имеет существенного значения. Прочность получаемой пленки не является основным показателем качества, а устойчивость к многократным деформациям определяется не столько структурой пленки, сколько характером и количеством введенного пластификатора. Особенно большое значение имеет получение гладкой и прозрачной пленки, что достигается более просто при применении для формирования зрелых вязких растворов.

2. Применение для формирования зрелых вязких растворов дает возможность:

а) использовать для растворения ксантогенат целлюлозы более низкой степени этерификации ($\gamma = 25 \div 30$), т. е. применять при ксантогенировании меньше сероуглерода (25—30 % от веса целлюлозы), чем при получении ксантогената целлюлозы для производства вязкого волокна; это имеет большое значение для уменьшения количества вредных газов, выделяющихся при формировании пленки;

б) уменьшить содержание щелочи в вязком растворе до 5—5,5 %; осуществление этого мероприятия не только имеет большое значение в отношении уменьшения расхода щелочи и серной кислоты, но необходимо для ускорения процесса созревания; если сохранить обычное содержание щелочи в вязком растворе (6—6,5 %), то время созревания, необходимое для получения раствора со зрелостью 4—5 мл по NH_4Cl , увеличивается до 80—100 час. (при сохранении температуры созревания без изменения); для уменьшения продолжительности созревания вязких растворов, содержащих нормальное количество щелочи, следует повысить температуру в вязком погребе до 25—30°.

3. При формировании пленки желательно максимально повысить содержание ксантогената целлюлозы в вязком растворе. Это имеет значение не столько для уменьшения размеров вязкого погреба и уменьшения разбавления ванны, сколько для улучшения условий формирования пленки. Чем выше содержание ксантогената

з вискозном растворе, тем меньше усадка пленки при формировании и тем выше ее механические свойства.

Содержание α -целлюлозы в вискозном растворе, используемом для формирования пленки, составляет 8—8,5%. Дальнейшее повышение концентрации α -целлюлозы в вискозном растворе до 10—11% при одновременном повышении вязкости имеет большое значение для улучшения качества пленки.

Как показали результаты проведенных в последнее время опытов, при повышении содержания α -целлюлозы в вискозном растворе до 12—15% (без изменения молекулярного веса ксантогената целлюлозы) и одновременном увеличении вязкости раствора до 300—500 сек. свойства пленок, получаемых в одних и тех же условиях формирования, существенно изменяются. Эти изменения, обуславливаемые получением более плотной и компактной структуры пленки при формировании из более концентрированных растворов, приводят к понижению ее растворимости и уменьшению интенсивности окрашивания. Некоторые данные, иллюстрирующие это положение, приведены в табл. 68.

Таблица 68

Влияние концентрации α -целлюлозы в вискозном растворе на свойства получаемой вискозной пленки*

Концентрация α -целлюлозы в растворе в %	Растворимость пленки в 10%-ном растворе NaOH в %	Количество поглощаемого пленкой красителя в относительных единицах
9	17	100
12	9,05	75
15	7,4	64

4. Вязкость вискозного раствора для получения пленки составляет 30—40 сек. Повышение вязкости до 100—200 сек. с одновременным повышением содержания целлюлозы в растворе представляет значительный интерес.

При получении пленки это может быть осуществлено проще, чем при получении вискозного волокна, так как:

а) при применении зрелых вискозных растворов можно для ускорения созревания повысить температуру при фильтрации, что приводит к понижению вязкости раствора;

б) ширина щели в фильере при формировании пленки в несколько раз больше, чем диаметр отверстий в фильере, применяемой при формировании волокна, что обуславливает меньшее сопротивление при продавливании вязкого вискозного раствора через щель фильеры.

При формировании пленки из высоковязких растворов (вязкость 200—300 сек.) необходимо повысить давление при фильтрации растворов и подаче их к фильере.

* Состав осадительной ванны: H_2SO_4 — 130—150 г/л, Na_2SO_4 — 160—170 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40—45 г/л. Температура 30—35°.

5. Требования в отношении тщательности фильтрации при получении пленки остаются те же, что и при формировании волокна. Недостаточно тщательная фильтрация раствора обуславливает получение пленки с пониженной прозрачностью. Поэтому при подготовке вискозного раствора к формированию пленки проводятся три фильтрации через те же фильтровальные материалы, что и при подготовке раствора для формирования волокна.

2. ФОРМОВАНИЕ ВИСКОЗНОЙ ПЛЕНКИ

Так же как при производстве вискозного волокна, формирование пленки может проводиться по однованному и по двухванному способам. Применение двухванного способа при получении пленки может представлять значительный интерес как в отношении уменьшения количества выделяющихся газов, что имеет большое значение для качества получаемой пленки, так и для упрощения процесса ее формирования и улучшения условий труда.

В последнее время были проведены опыты по формированию вискозной пленки по двухванному способу с использованием осадительной ванны того же состава, как и при получении по этому способу штапельного волокна.

Для коагуляции пленок использовалась ванна следующего состава: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 180—190 г/л, Na_2SO_4 — 160—170 г/л, при температуре 45—50°. Для разложения ксантогенатной пленки применялся 4,5—5%-ный раствор H_2SO_4 при 20—25°. Формование пленок проводилось также и на бикарбонатной ванне: Na_2SO_4 — 250 г/л, NaHCO_3 — 70—80 г/л, при температуре 50°, с последующим омылением образующейся ксантогенатной пленки разбавленным раствором NaOH при повышенной температуре. Получаемые пленки не уступали по свойствам пленкам, сформованным по однованному способу. Пленка, полученная по двухванному способу, обладала более плотной структурой и, соответственно, пониженной растворимостью в щелочи и меньшей сорбционной способностью по отношению к красителям.

При формировании пленки по однованному способу в качестве осадительной ванны применяют обычно двухкомпонентную ванну (сульфат натрия и серная кислота) при примерно эквимоллярных соотношениях компонентов. Так как толщина пленки больше, чем диаметр элементарного волокна, то образование пленки протекает медленнее, чем образование волокна. Для образования ксантогенатной пленки и омыления ксантогената требуется при 40° действие ванны в течение 2—3 сек. Для выполнения этого требования снижают скорость формирования пленки, т. е. скорость прохождения пленки через секции пленочной машины, или проводят обработку пленки осадительной ванной не в одной, а в нескольких секциях (барках) пленочной машины. Во вторую и третью барки аппарата свежая осадительная ванна не подается, состав ванны в этих барках определяется составом жидкости, поступающей в барку вместе с пленкой. Поэтому в каждой последующей барке концентрация кислоты и солей в растворе ниже, чем в предыдущей.

При проведении формования пленки в трех секциях пленочной машины применяют следующий состав реагентов в барках:

В первой барке: H_2SO_4 — 130—132 г/л, Na_2SO_4 — 195—200 г/л.
Температура 40°.

Во второй барке: H_2SO_4 — 50—60 г/л, Na_2SO_4 — 80—90 г/л.
Температура 25°.

В третьей барке: H_2SO_4 — 25—30 г/л, Na_2SO_4 — 40—50 г/л.
Температура 25°.

Циркуляция ванны в первой барке производится со скоростью 250—300 л/кг получаемой пленки (для обеспечения разницы в концентрации кислоты не более ± 4 г/л).

Влияние состава осадительной ванны на свойства получаемой пленки изучено еще меньше, чем для процесса формования волокна. Имеются данные [1], что при добавлении небольших количеств сернокислого цинка (15—20 г/л) уменьшается усадка пленки и повышается ее прозрачность, но одновременно увеличивается количество продольных штрихов на пленке.

При формовании пленки происходит ее усадка в осадительной ванне. Величина усадки зависит от концентрации ксантогената в вязком растворе и от состава ванны, и изменяется в пределах 20—35%. При получении пленки с весом 30—40 г/м² ее усадка в поперечном направлении составляет: в первой барке пленочной машины — 12—18%, во второй — 10—12%, в третьей — 1—2%.

Скорость формования вязкой пленки 25—30 м/мин. Возможно повышение скорости формования до 40—45 м/мин. Для этого концентрация серной кислоты в первой ванне должна быть увеличена до 140 г/л (концентрацию сульфата натрия одновременно повышают до 230—250 г/л), а во второй — до 80—90 г/л. Должна быть также повышена температура формования (до 45°). К. п. д. пленочной машины — 0,9—0,95.

Имеются данные, что на некоторых заводах скорость формования вязкой пленки повышена до 80—90 м/мин. Этот факт отчетливо иллюстрирует возможность дальнейшей интенсификации производства этой пленки.

В последнее время разработан метод интенсификации производства вязкой пленки, основанный на другом принципе. При работе по этому методу на пленочной машине устанавливаются одна над другой или последовательно две фильеры. Вязкий раствор, вытекающий из каждой фильеры, поступает отдельно в первую (прядильную) барку пленочной машины (рис. 118). Сформованные пленки, выходящие из первой барки машины, накладываются одна на другую, и все дальнейшие операции, включая первую стадию процесса сушки пленки, проходят совместно. Если осуществление этого варианта не приведет к заметному снижению скорости прохождения пленки на машине (вследствие необходимости одновременной обработки двух пленок) и ухудшению равномерности обработки, то он может получить широкое практическое применение.

Формование пленки по мокрому способу может осуществляться по двум аппаратным схемам:

1) продавливание прядильного раствора через узкую щель фильеры в осадительную ванну, где происходит образование пленки и омыление ксантогената (так называемый целлофановый способ)

2) нанесение раствора при помощи разливочного приспособления на поверхность вращающегося барабана, нижняя часть которого погружена в осадительную ванну (транспаритовый способ).

Транспаритовый способ имеет следующие недостатки:

1. Так как формование происходит на подкладке (барабан), то осадительная ванна имеет доступ к пленке только с одной стороны, что замедляет диффузию реагентов и снижает скорость процесса образования пленки и омыления ксантогената. Поэтому скорость

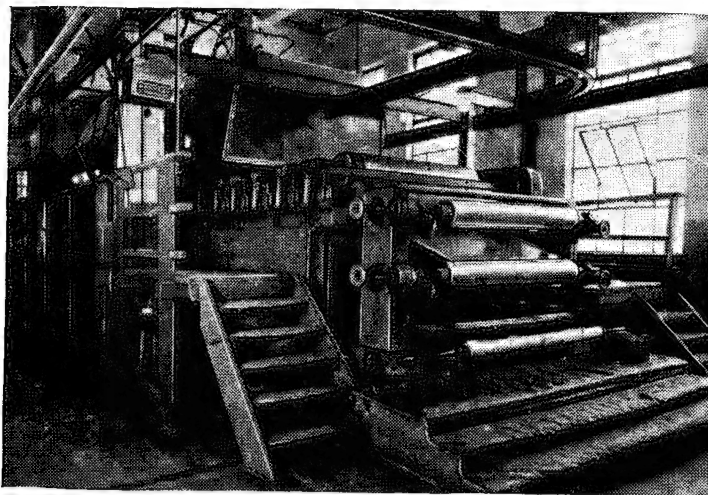


Рис. 118. Приемная часть пленочной машины

формования при транспаритовом способе в 2—3 раза ниже, чем при целлофановом.

2. При формовании по транспаритовому способу применяется формовочный барабан диаметром до 3 м. Барабан должен иметь зеркально гладкую поверхность и быть изготовлен из материала, устойчивого к действию щелочи, сернистых соединений и 10—15%-ного раствора серной кислоты при 40—45°. Выполнение этого требования представляет существенные затруднения.

Преимущество транспаритового способа — большая прозрачность получаемой пленки и отсутствие на ней штрихов (полосатости).

Однако пленки почти такого же качества могут быть получены при тщательной работе и по целлофановому способу. Поэтому формование вискозной пленки проводится преимущественно по целлофановому способу.

По аппаратному оформлению процесс формования вискозной пленки несколько отличается от процесса формования волокна.

Процесс формования, все отделочные операции и сушка пленки проводятся на одном агрегате (пленочная машина). В этом отношении пленочная машина аналогична машине непрерывного процесса, применяемой для производства волокна, и штапельной машине, на которой также агрегированы процессы формования, отделки и сушки.

Пленочная машина имеет следующие рабочие элементы:

1) дозирующий насос, обеспечивающий подачу постоянного количества вязкого раствора в единицу времени; подача дозирующего зубчатого насоса составляет 150—250 мл за один оборот;

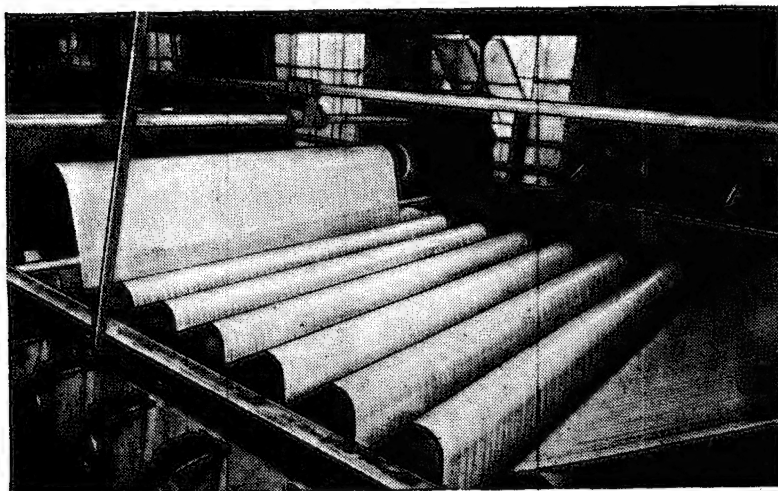


Рис. 119. Прохождение пленки внутри барки

2) тарельчатые фильтры для дополнительной фильтрации раствора;

3) фильеру;

4) проходной аппарат, состоящий из ряда барок; в каждой барке имеются нижние и верхние ролики, по которым пленка проходит внутри барки (рис. 119);

5) сушильную часть, состоящую из двух рядов сушильных барабанов (рис. 120);

6) приспособление для намотки готовой пленки.

Общий вид пленочной машины показан на рис. 121.

Фильера, применяемая для формования пленки (рис. 122), представляет собой массивный чугунный корпус, в нижней части которого расположены тщательно отполированные пластины. При сдвигании пластин образуется щель, через которую вытекает вязкий раствор. Пластины выполнены из материала, устойчивого к действию щелочей и разбавленных кислот при повышенной температуре.

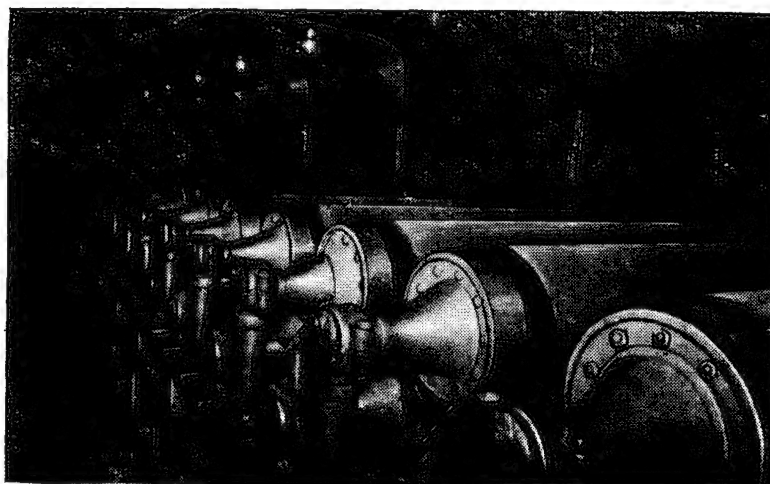


Рис. 120. Сушильные барабаны

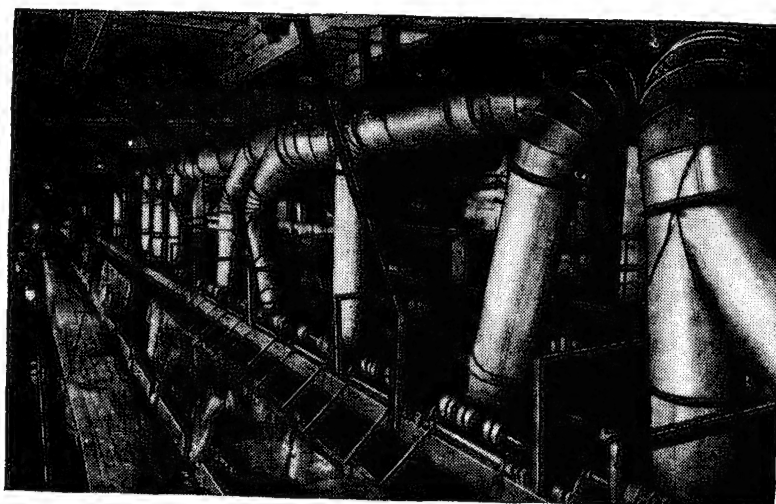


Рис. 121. Общий вид пленочной машины

обычно они изготавливаются из никеля или сплава никеля и хрома добавкой молибдена, кремния, меди и железа. Зазор между пластинами, а тем самым ширина щели и толщина получаемой пленки могут изменяться в широких пределах. Основная регулировка ширины щели с точностью до 1 мм проводится при помощи маховика, расположенного в верхней части фильеры. Более точная регулировка (до 0,1 мм) осуществляется верхним рядом винтов 6. Окончательная регулировка ширины щели (до 0,01 мм) производится при помощи нижних регулировочных винтов 7. При получении пленки толщиной 10 мк ширина щели составляет около 0,3 мм. Длина щели фильеры почти в два раза больше ширины готовой пленки, сходящей с сушильных барабанов, так как в процессе формирования и отделки пленка становится уже на 40—45 %.

Для получения гладкой пленки равномерной толщины основное значение имеет качество пластин. Края щели фильеры должны иметь тщательно отполированную поверхность.

Из раствора, вытекающего из щели фильеры в прядильную ванну, образуется пленка, которая принимается на расположенный в осадительной ванне вращающийся вал и затем переходит на передаточный вал, расположенный между первой и второй барками.

Величина фильерной вытяжки, при которой производится обычно формирование пленки, составляет 80—100 %. Скорость вытекания раствора неодинакова по всему сечению фильеры; в середине щели скорость больше, а по краям — меньше. Фильера погружена в ванну на 20—25 мм.

В барках, по которым передвигается пленка, имеются два ряда роликов. Наверху расположены верхние ролики (выше уровня жидкости в барке), внизу, на расстоянии 720 мм от верхних роликов — нижние. В каждой барке имеется по 6—7 верхних и такое же количество нижних роликов. Для уменьшения количества жидкости, уносимой пленкой из барки, между барками перед передаточными

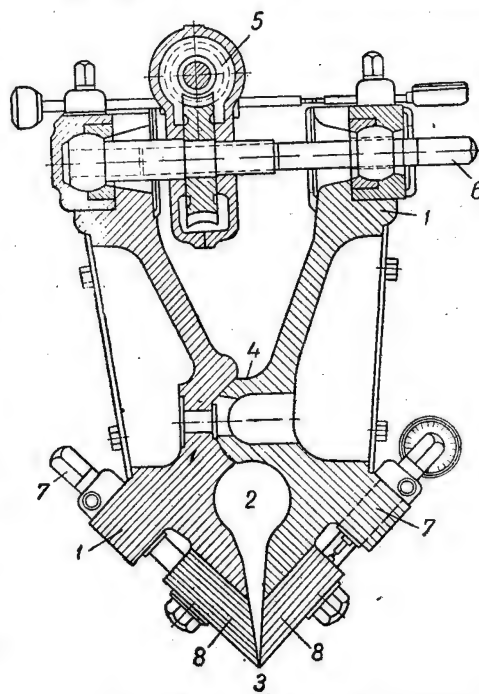


Рис. 122. Фильера для формирования пленки:

1 — корпус; 2 — полость фильеры; 3 — щель; 4 — шарнир; 5 — ось маховика; 6 — верхние регулировочные винты; 7 — нижние регулировочные винты; 8 — пластины, образующие щель фильеры

валами устанавливают резиновые отжимные валы или стеклянные скребки.

Все барки капсютрируются, особенно четыре первые барки, в которых происходит формование и промывка пленки.

3. ОТДЕЛКА ВИСКОЗНОЙ ПЛЕНКИ

Процесс отделки вискозной пленки включает те же операции которые проводятся при отделке вискозного волокна. Отделка пленки характеризуется следующими особенностями:

1. Десульфурация вискозной пленки является обязательной стадией процесса отделки. Полное удаление серы необходимо для получения прозрачной пленки.

Десульфурация пленки проводится обычно раствором NaOH (2—4 г/л) при 75—80° в 2—3 секциях пленочной машины. По-видимому, при этой обработке, так же как и при десульфурации волокна происходит некоторая деструкция макромолекул и понижение механических свойств пленки. Исследование влияния характера десульфорирующего реагента на механические свойства пленки до настоящего времени не проведено.

В десульфурационной ванне пленка сильно набухает и прочность ее понижается. Поэтому обрывы пленки наиболее часто могут происходить на этой стадии процесса, что необходимо учитывать при регулировании натяжения пленки в отдельных барках. В процессе десульфурации происходит дополнительная усадка пленки на 5—7%. После десульфурации пленка промывается водой при 50—60°. При промывке пленки, выходящей из десульфурационной ванны с температурой 80—90°, холодной водой происходит сильная усадка, что может привести к обрыву или повреждению пленки.

2. После десульфурации пленка становится прозрачной, однако сохраняет желтовато-серую окраску. В тех случаях, когда требуется получение не только прозрачной, но и бесцветной пленки, ее отбеливают раствором гипохлорита натрия (2,5—3,5 г/л) при 15—20°. После отбеливания проводятся промывка, кислотка и повторная промывка. Отбелка применяется только для пленки некоторых сортов, используемой в качестве упаковочного или декоративного материала. В большинстве случаев, в частности при получении пленки для технических целей, отбелка не проводится.

3. В ряде случаев требуется выпуск окрашенной пленки. Крашение проводится на пленочной машине после окончания отделочных операций и перед пластификацией пленки. Для крашения применяется раствор субстантивного красителя (1—3 г/л) при 75—80°. Окрашенная пленка промывается в следующей секции аппарата и затем поступает на пластификацию.

4. Пластификация является специфической операцией, завершающей процесс отделки пленки. Цель пластификации — уменьшение хрупкости и повышение устойчивости пленки к действию многократных деформаций, в частности к изгибу и излому. Наличие водородных связей между гидроксильными группами макромолекул цел-

люлозы уменьшает возможность взаимного перемещения макромолекул или их звеньев при различных процессах деформации, что приводит к повышенной хрупкости получаемых материалов. Это явление тем более отчетливо, чем больше толщина пленки. Очень тонкие пленки, толщина которых не превышает диаметра элементарного волокна, обладают еще достаточной гибкостью и устойчивостью к различным воздействиям.

Сущность процесса пластификации вискозной пленки заключается во взаимодействии молекул пластификатора с активными группами (гидроксильные группы) макромолекул целлюлозы, что приводит к увеличению расстояния между макромолекулами, к ослаблению связи между ними, следовательно, к увеличению гибкости макромолекул и к повышению возможности изменения их формы при различных воздействиях и последующей релаксации. Поэтому пластификация приводит к уменьшению хрупкости получаемых пленок *.

Пластификация — основной способ изменения в требуемом направлении свойств пленок, получаемых из природных и синтетических полимеров.

Как правило, в результате пластификации понижается разрывная прочность пленки, увеличивается удлинение и сопротивление многократным деформациям.

К веществам, применяемым в качестве пластификаторов, предъявляется ряд требований, основными из которых являются: хорошая совместимость с полимером, высокая температура кипения и малая летучесть (во избежание постепенного улетучивания пластификатора при хранении и эксплуатации пленки).

Значительное пластифицирующее действие на вискозную пленку оказывает вода, однако она не может быть использована в качестве пластификатора ввиду сравнительно низкой температуры кипения. Практическое применение в качестве пластификатора для вискозной пленки получил глицерин. Вместо глицерина могут быть применены другие многоатомные спирты (полигликоли, маннит, пентаэритрит), оксикислоты или некоторые соли, связывающие в гидратном слое большое количество воды.

Все применяемые для вискозной пленки пластификаторы растворяются в воде. Поэтому в тех случаях, когда вискозная пленка в процессе эксплуатации подвергается водным обработкам, пластификация пленки бесполезна, так как пластификатор быстро вымывается из пленки. Задача нахождения водостойкого пластификатора для вискозной пленки представляет большой интерес.

Изменяя количество пластификатора в вискозной пленке, можно в широких пределах изменять прочность, удлинение и число двойных изгибов, выдерживаемых пленкой. Вискозная пленка, приме-

* Хрупкость получаемой пленки зависит также и от степени полимеризации целлюлозы. Если степень полимеризации ниже определенной величины (для препаратов гидратцеллюлозы ниже 250), то пленка всегда получается пониженной прочности и повышенной хрупкости. Введение пластификатора не может полностью устранить этот недостаток.

няемая для упаковки, содержит 10—13 % глицерина (от веса пленки). Введение такого количества пластификатора достигается обработкой пленки в последней барке пленочной машины (перед сушкой) 7%-ным водным раствором глицерина при 25—30°. При получении пленки с большим количеством пластификатора соответственно повышают концентрацию глицерина в ванне. Для поддержания установленной концентрации глицерина в растворе обеспечивается циркуляция раствора со скоростью 5—6 м³/час и периодическое его подкрепление.

5. Сушка пленки производится на сушильных цилиндрах, обогреваемых горячей водой. Для ускорения сушки пленки снизу подается теплый воздух.

Обычно устанавливается 66 сушильных цилиндров. Сушка производится на первых 56 цилиндрах. На остальных 10 цилиндрах пленку охлаждают перед приемом ее на намоточное приспособление.

Сушка вязкой пленки на сушильных барабанах проводится при температуре не выше 75° во избежание частичного улетучивания глицерина. Сушильные барабаны разделяются по температурному режиму на четыре зоны: в первой зоне, где происходит удаление основного количества влаги, поддерживается температура 70—75°, во второй зоне 50—55°, в третьей зоне 40—45°.

На отдельных заводах сушка пленки проводится при более высоких температурах (до 100—110° в первой зоне). Вопрос о влиянии температуры сушки на свойства получаемой пленки требует дополнительного исследования.

Т а б л и ц а 69

Последовательность операций на пленочной машине

Номер барки	Операция	Путь пленки в барке в м	Температура обработки в °	Материал для покрытия стенок барки
1	Формование пленки . . . {	14	35—45	Гуммированное железо
2		14	35—45	
3		14	30—35	
4	Промывка {	14	35—40	Эбонит
5		14	35—40	
6	Десульфурация {	14	80—90	Железо
7		14	80—90	
8		14	60	
9	Промывка	14	25—30	Эбонит
10	Отбелка	7	15—30	
11	Промывка	14	20—25	
12	Промывка {	14	20—25	Эбонит
13		14	20—25	
14		14	20—25	
15		14	20—25	
16		14	20—25	
17	Пластификация {	14	20—25	Эбонит
18		7	25—30	
	Сушка		70—45	

В четвертой зоне барабаны не обогреваются, и в ней происходит охлаждение пленки. Влажность пленки, поступающей на сушильные барабаны, 300—350 % (от веса пленки), при выходе с барабанов 10—12 %. В процессе сушки происходит дополнительная усадка пленки на 9—10 %.

В табл. 69 приведены некоторые данные о последовательности и условиях проведения отдельных операций при получении вискозной пленки.

Для уменьшения расхода жидкости в тех случаях, когда одна операция проводится в нескольких барках, применяют циркуляцию жидкости по принципу противотока. Так, например, для промывки в 14-ю барку поступает вода из 15-й барки, в 13-ю барку — из 14-й барки и т. д. Высушенная пленка наматывается в рулоны. В рулоне содержится 1000—1500 м пленки. В соответствии с требованиями потребителей пленка разрезается по ширине. Обычно с завода выпускается пленка шириной 1250 мм.

4. КАЧЕСТВО ВИСКОЗНОЙ ПЛЕНКИ

В зависимости от назначения пленки качество ее характеризуется различными показателями, из которых основное значение имеют: титр (характеризующий толщину пленки), разрывная прочность и удлинение в продольном и поперечном направлении, сопротивление излому, число двойных изгибов, выдерживаемых пленкой, прозрачность, влаго- и воздухопроницаемость. Существенное значение имеют также влажность пленки, содержание в ней глицерина и серы.

Титр пленки выражается весом 1 м² пленки. Применяемая в качестве упаковочного материала пленка весит 30 г/м² (что соответствует толщине пленки в 0,021 мм). Максимальный вес вискозной пленки (несклеенной) — 100 г/м². Разрывная прочность пленки в продольном и поперечном направлении различна. В продольном направлении, в результате ориентации макромолекул по направлению вытягивания, прочность всегда выше, а удлинение — ниже, чем в поперечном направлении.

Чем выше степень ориентации макромолекул, тем больше разница в прочности и удлинении в продольном и поперечном направлении, т. е. тем больше механическая анизотропность пленки.

Получение вискозной пленки с высокой механической анизотропностью для практических целей в большинстве случаев нецелесообразно, так как при этом, как правило, понижается устойчивость к изгибу и излому.

Вискозная пленка, содержащая 10—11 % глицерина, при весе 35 г/м² имеет в сухом состоянии разрывную прочность в продольном направлении 6,5—7,5 кг/мм², в поперечном направлении 3,5—4 кг/мм². Удлинение в продольном направлении 10—12 %, в поперечном — 15—20 %.

В мокром состоянии пленка теряет свыше 65—70 % прочности, что значительно затрудняет ее применение в тех случаях, когда она должна быть использована во влажном состоянии.

Методика определения показателей устойчивости пленки к излому и к многократным деформациям (определение числа двойных изгибов), имеющих в большинстве случаев основное значение для характеристики эксплуатационных свойств пленок, до настоящего времени не унифицирована.

Вискозная пленка рассортировывается по внешним показателям на три сорта.

К первому сорту относится пленка, не имеющая дефектов на поверхности, с хорошей прозрачностью, без пятен и оттенков. Ко второму сорту относится пленка, имеющая некоторую неравномерность по толщине, а также небольшие включения пузырьков воздуха. К третьему сорту относится пленка с пузырьками воздуха, пятнами, с волнистой поверхностью.

Вискозная пленка производится не только в виде листовой пленки, но и в другой форме, например в виде трубчатой пленки, используемой для изготовления колбасных оболочек. В этом случае для формования пленки применяют фильеру с кольцевой щелью.

Для формования трубчатой пленки вязкий раствор, вытекающий из фильеры тонким слоем в виде трубки, должен подвергаться действию осадительной ванны не только с наружной, но и с внутренней стороны. С этой целью через специальную трубку в фильере осадительная ванна вводится внутрь образующейся трубчатой пленки.

Целесообразность использования вязкой пленки в качестве колбасной оболочки определяется тем, что вязкая пленка не пропускает микроорганизмов и этим предохраняет колбасу от загнивания и порчи, особенно в летнее время.

5. ПОВЫШЕНИЕ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ВИСКОЗНОЙ ПЛЕНКИ

Повышение водостойкости вязкой пленки имеет большое значение как для расширения областей ее применения, так и для устранения возможности деформации (коробления) листов в атмосфере с повышенной влажностью. Повышение водостойкости пленки сводится к замедлению диффузии молекул воды к гидрофильным группам макромолекул целлюлозы в пленке. Эта цель достигается в основном гидрофобизацией поверхности пленки. Повышения прочности в мокром состоянии при этом не происходит. Для гидрофобизации поверхности пленки могут быть использованы различные методы, из которых для вязкой пленки некоторое практическое применение получил только метод лакировки пленки, т. е. нанесения на ее поверхность тонкого слоя (толщина 0,001—0,0015 мм) гидрофобного высокомолекулярного соединения.

Для лакировки могут применяться растворы различных эфиров целлюлозы или гидрофобных синтетических полимеров (поливинилацетат, кремнийорганические полимеры), обладающие адгезией к гидратцеллюлозной пленке. Лакировка целлофана проводится пропусканием пленки, предварительно выдержанной в атмосфере с повышенной влажностью (80%), через ванну с раствором гидрофобного полимера (лак). После лакировки пленка поступает на сушку

вертикальную башню, в которую просасывается сверху вниз нагретый воздух. Воздух, содержащий пары растворителя, направляется на рекуперацию для улавливания растворителя. Окончательное удаление паров растворителя из пленки производится в сушилке. В результате лакировки вес пленки увеличивается на 6—10%.

Так как наносимый на пленку слой гидрофобного полимера должен быть очень тонким, то для лакировки применяют разбавленные 1—6%-ные растворы полимера. Следовательно, на каждый килограмм полимера в лаке содержится 16—30 кг растворителя, который должен быть рекуперирован. Однако даже при хорошо организованной рекуперации всегда имеют место потери растворителя. Это обстоятельство наряду с необходимостью установки специальных аппаратов для лакировки и сушки пленки, рекуперации летучих растворителей, а также увеличение опасности работы при применении органических растворителей (спирт, ацетон, эфир) делают метод лакировки недостаточно целесообразным.

Значительный интерес представляет обработка пленки с целью ее гидрофобизации латексами или водными эмульсиями различных карбоцепных полимеров аналогично тому, как это имеет место при гидрофобизации хлопчатобумажных тканей. При успешной реализации этого способа отпадает необходимость использования органических растворителей при получении водостойчивой гидратцеллюлозной пленки, что делает этот способ наиболее экономичным и перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Волков, Производство целлофана, Гизлегпром, 1949.

Глава XV

ПРОИЗВОДСТВО МЕДНО-АММИАЧНОГО ВОЛОКНА

Метод производства гидратцеллюлозного волокна переработкой растворов комплексного соединения целлюлозы и куприаммингидрата был предложен Фремери и Урбаном в 1892 г. с целью получения моноволокна для ламп накаливания. В 1897 г. Г. Паули взял патент на получение текстильного волокна из медно-аммиачных растворов целлюлозы, а в 1899 г. в Аахене (Германия) на заводе Глянцштоф было начато производство этого волокна (50 кг в сутки).

В 1901 г. Э. Тиле взял патент на метод формования медно-аммиачного волокна в воронке. С этого периода начинается производство указанного типа гидратцеллюлозного волокна, обладающего рядом специфических преимуществ. Мировое производство этого волокна составило в 1927 г. 8 тыс. т, а в 1955 г. — 30 тыс. т.

Хотя в настоящее время количество вырабатываемого медно-аммиачного волокна составляет небольшую часть общей продукции искусственных волокон, принципиальное преимущество метода получения этого вида гидратцеллюлозного волокна по сравнению с условиями получения вискозного волокна — почти полное устранение вредности, при одинаковом и даже более высоком качестве получаемого волокна — определяет целесообразность более широкого развития производства медно-аммиачного волокна.

Решающим условием, определяющим экономическую эффективность получения медно-аммиачного волокна, является полнота регенерации основных химикалий, используемых в производстве этого волокна, — аммиака и, особенно, меди.

Технологический процесс производства медно-аммиачного волокна принципиально аналогичен процессу получения вискозного волокна. Как для вискозного, так и для медно-аммиачного волокна формование производится по мокрому способу, причем в процессе формования происходит разложение продукта превращения целлюлозы и регенерация из него целлюлозы.

Процесс производства медно-аммиачного волокна состоит из следующих основных стадий: а) получение прядильного раствора, б) формование волокна, в) отделка волокна.

Медно-аммиачное волокно получается по следующей схеме.

Целлюлоза в виде рыхлой массы смешивается с гидроокисью меди или с основной солью меди в присутствии концентрированного водного раствора аммиака. Образующийся вязкий прядильный раствор фильтруется, из него удаляется воздух, и раствор поступает на формование волокна. Следовательно, приготовление прядильного медно-аммиачного раствора целлюлозы проще и этот процесс состоит из меньшего числа операций, чем получение вискозного прядильного раствора. Формование волокна производится обычно по двухванному способу. Для высаживания волокна из прядильного раствора применяется вода или разбавленный раствор щелочи. Полученное волокно, представляющее собой по химическому составу продукт взаимодействия целлюлозы с куприаммингидратом, обрабатывается во второй ванне 2—3 %-ным раствором серной кислоты. Образующееся гидратцеллюлозное волокно промывается, обрабатывается разбавленным раствором кислоты для полного удаления меди, снова промывается, замасливается и сушится.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА

Исходные материалы

Основными видами сырья и реагентов, применяемых при производстве медно-аммиачного волокна, являются целлюлоза, медь (в виде медного купороса), аммиак, серная кислота и щелочь.

Целлюлоза. Для получения медно-аммиачного волокна может применяться как хлопковая, так и облагороженная древесная целлюлоза. Одна из особенностей технологического процесса получения прядильного медно-аммиачного раствора заключается, так же как это имеет место при получении вискозного раствора в аппарате ВА, в отсутствии обработки целлюлозы растворами щелочи, в результате которой происходит удаление низкомолекулярных фракций полисахаридов из целлюлозного материала. Этим обуславливаются повышенные требования к древесной целлюлозе, используемой для производства медно-аммиачного волокна, в отношении содержания низкомолекулярных фракций (содержание гемицеллюлоз не должно превышать 6—8 %).

При применении в качестве исходного материала целлюлозы, получаемой из хлопкового пуха, разрывная длина медно-аммиачного волокна (особенно в мокром состоянии) на 5—10 % выше разрывной длины волокна, получаемого в тех же условиях из древесной целлюлозы. В Советском Союзе имеется возможность производства медно-аммиачного волокна как из хлопковой, так и из древесной целлюлозы.

Вопрос о влиянии качества исходной целлюлозы на свойства получаемого волокна исследован для медно-аммиачного волокна значительно менее систематично, чем для вискозного. До настоящего времени не разработаны методы приближенной характеристики реакционной способности целлюлозы, применяемой для производства

медно-аммиачного волокна. При получении прядильного раствора целлюлоза всегда применяется в виде рыхлой массы. Для повышения равномерности обработки используют целлюлозу с влажностью 50—100 % (от веса сухой целлюлозы). Поэтому в тех случаях, когда в качестве исходного сырья применяют хлопковую целлюлозу, целесообразно проводить отварку и отбелку хлопкового пуха непосредственно на заводе медно-аммиачного волокна, с тем чтобы на растворение поступала отжатая влажная целлюлоза без сушки. При применении древесной целлюлозы ее перед растворением увлажняют до 50 %-ной влажности для повышения скорости и равномерности растворения.

Медь. Для растворения целлюлозы применяется гидроокись меди или основная соль меди в виде комплексного соединения с аммиаком. Гидроокись меди получается не из металлической меди, а обменным разложением ее солей, в частности медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). К сернокислой меди, используемой в производстве медно-аммиачного волокна, предъявляется ряд требований, из которых наибольшее значение имеет минимальное содержание железа (не выше 0,06 %).

Технические условия на медный купорос, применяемый для получения гидроокиси меди в производстве медно-аммиачного волокна, следующие: 1) содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — не менее 98,2 %; 2) содержание Fe — не более 0,06 %; 3) содержание H_2SO_4 — не более 0,25 %; 4) содержание нерастворимого в воде остатка — не более 0,1 %; 5) содержание мышьяка — не более 0,015 %.

Возможность использования в качестве исходного материала не металлической меди, а медного купороса, получаемого из отходов медных руд, расширяет сырьевые ресурсы для получения основного реагента, применяемого в производстве медно-аммиачного волокна.

Аммиак. Аммиак, применяемый в производстве медно-аммиачного раствора обычно в виде 25—28 %-ного раствора, должен удовлетворять требованиям ГОСТ 9—40. В ряде случаев целесообразно использовать жидкий аммиак.

Химические процессы, происходящие при получении прядильного раствора

Взаимодействие комплексного медно-аммиачного соединения $\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{OH})_2$ — куприаммингидрата — с целлюлозой является сложным и недостаточно изученным процессом. Недостаточно исследованы состав образующегося соединения и свойства получаемого раствора. Имеющиеся в литературе данные, особенно по вопросу о составе получаемого соединения, часто противоречивы, а в ряде случаев не согласуются с современными представлениями о строении и свойствах препаратов целлюлозы.

Химические и физико-химические процессы, имеющие место при взаимодействии целлюлозы с куприаммингидратом, рассматриваются в курсе химии высокомолекулярных соединений и излагаются в специальных монографиях [1].

2. Активным реагентом, взаимодействующим с гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, является комплексное соединение гидроокиси меди с аммиаком. Это соединение (куприаммингидрат) имеет состав $\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{OH})_2$; максимальное значение $m=4$.

3. Гидроокись меди, являющаяся бифункциональным соединением, реагирует одновременно с двумя гидроксильными группами целлюлозы. Наиболее вероятно, что гидроокись меди реагирует с гидроксильными группами, находящимися в соседних положениях, т. е. при 2 и 3-м атомах углерода элементарного звена макромолекулы целлюлозы.

$$\begin{array}{l} \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} + 3\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{OH})_2 \rightarrow \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{—OH} \\ \text{—OH} \rangle \text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2 \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \text{—Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2 \text{—} + 3(m-n)\text{NH}_3 \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \rangle \text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2 \\ \text{—OH} \\ \text{—OH} \end{array}$$

491

ния 1 кг целлюлозы применяют 0,35—0,4 кг меди (считая на металлическую медь). Максимальное значение γ медно-аммиачного соединения целлюлозы, которое может образоваться, если прореагирует все это количество меди, составляет 180—200*.

Следовательно, при получении прядильных растворов целлюлозы образуется медно-аммиачное соединение целлюлозы с предельным значением $\gamma=200$.

5. При растворении целлюлозы в медно-аммиачном растворе (или, точнее, медно-аммиачного соединения целлюлозы в водном растворе аммиака) имеют место побочные процессы окисления и деструкции целлюлозы. Они протекают тем быстрее, чем выше температура и чем больше количество кислорода в растворе. Добавлением в раствор различных восстановителей, более интенсивно реагирующих с кислородом воздуха, чем целлюлоза, можно замедлить процесс окисления и тем самым регулировать степень деструкции целлюлозы.

Технология получения прядильного раствора

Как уже указывалось, активным компонентом, реагирующим с целлюлозой, является куприаммингидрат. Поэтому растворение целлюлозы в медно-аммиачном растворе может быть осуществлено непосредственным взаимодействием целлюлозы с куприаммингидратом, получаемым при растворении меди в концентрированном водном растворе аммиака в присутствии кислорода воздуха. Метод растворения целлюлозы в медно-аммиачном растворе всегда применяется в лабораторной практике при получении разбавленных растворов целлюлозы для вискозиметрических измерений. Однако получение концентрированных прядильных растворов целлюлозы непосредственным взаимодействием ее с медно-аммиачным раствором не представляется возможным.

Растворимость куприаммингидрата в водном 20—25 %-ном растворе аммиака сравнительно невелика и при 20° не превышает 1,2—1,3% (считая на содержание меди в растворе). При повышении концентрации аммиака в растворе растворимость куприаммингидрата и устойчивость его растворов повышаются, однако значительное увеличение концентрации аммиака, например до 30%, может быть осуществлено только при понижении температуры до минус 5—10°, что усложняет проведение процесса. При концентрации меди в растворе в 1,5% максимальная концентрация целлюлозы в растворе может составлять лишь 3,5—4%. Поэтому для получения концентрированных медно-аммиачных растворов целлюлозы применяют другой метод растворения, при котором, кроме раствора куприаммингидрата в концентрированном водном аммиаке, имеется избыток гидроокиси меди в количестве, необходимом для образования с целлюлозой молекулярного соединения, растворимого в кон-

* При взаимодействии $\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{OH})_2$ с целлюлозой побочные продукты не образуются.

центрированном растворе аммиака. Растворение целлюлозы осуществляется по следующей схеме:

1. Гидроокись меди реагирует с аммиаком, образуя куприаммингидрат. Количество гидроокиси меди, переходящей в раствор в виде комплексного соединения, зависит от температуры и от концентрации аммиака в растворе.

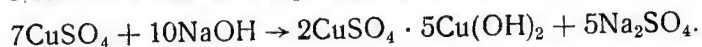
2. Куприаммингидрат взаимодействует с целлюлозой, образуя молекулярное соединение, и поэтому концентрация свободного куприаммингидрата в водном растворе аммиака понижается.

3. Благодаря понижению концентрации куприаммингидрата в растворе новое количество гидроокиси меди, находящейся в осадке, реагирует с аммиаком, образуя куприаммингидрат.

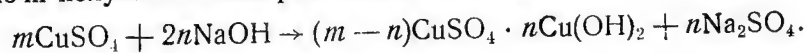
4. Образовавшийся куприаммингидрат снова реагирует с целлюлозой, которая вновь связывает некоторое количество куприаммингидрата, концентрация его в растворе снова понижается и т. д., до тех пор пока все количество гидроокиси меди, находящейся в системе, не перейдет в раствор в виде куприаммингидрата и не прореагирует с целлюлозой.

Технологические условия проведения процесса растворения целлюлозы и последовательность прибавления отдельных компонентов могут быть различны. Вместо гидроокиси меди в качестве основания, образующего активный комплекс с аммиаком, часто применяют основные соли меди состава $m\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$.

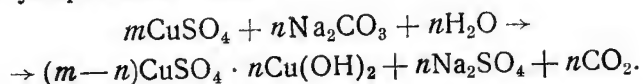
Основные соли меди, так же как и ее гидроокись, получают обменной реакцией сернокислой меди с содой или с аммиаком, а иногда с NaOH . С едким натром реакция протекает по схеме:



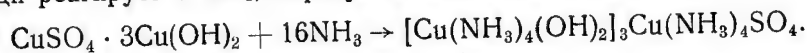
Количество щелочи, добавляемой при получении основной соли, должно быть меньше, чем это теоретически необходимо для получения гидроокиси меди. В зависимости от количества добавляемой щелочи получается соль различной основности:



Основная соль меди может быть получена также и при действии на сульфат меди соды:

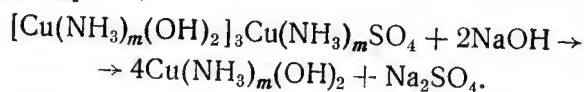


При применении соды или аммиака осаждение основной соли производится при $70-80^\circ$ при непрерывном перемешивании. Чем больше количество добавляемой щелочи, тем больше основность образующейся соли. При растворении целлюлозы применяют обычно соль с основностью $70-75\%$. Так же как $\text{Cu}(\text{OH})_2$, основная соль меди реагирует с NH_3 , образуя комплексное соединение:



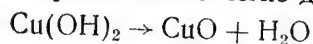
Соль с основностью 75%

Так как с целлюлозой реагирует только основание (куприаммин гидрат), а не нейтральная соль (куприамминсульфат), то часть меди, связанная в основной соли в виде $\text{Cu}(\text{NH}_3)_m\text{SO}_4$, не взаимодействует с целлюлозой. Чтобы полностью использовать расходную при приготовлении прядильного раствора медь на взаимодействие с целлюлозой, к получаемому раствору после завершения первой стадии растворения добавляют едкий натр в количестве, необходимом для перевода имеющегося в системе куприамминсульфата в куприаммингидрат:



Следовательно, при применении основной соли меди, так же как и гидроокиси меди, почти вся медь, находящаяся в системе, используется на взаимодействие с целлюлозой.

Применение при растворении целлюлозы основной соли меди вместо ее гидроокиси имеет преимущества и недостатки. Главное преимущество заключается в большей устойчивости основной соли меди сравнительно с гидроокисью, что обеспечивает возможность сохранения ее в течение длительного времени без разложения. Гидроокись меди при хранении сравнительно легко дегидратируется



и превращается в окись меди, которая не реагирует с аммиаком.

При получении прядильного раствора с применением основной соли в нем всегда содержится повышенное количество электролита (сульфат натрия), образующегося по приведенной выше схеме при переводе основной соли меди в гидроокись меди действием щелочей. Наличие повышенного количества сульфата натрия в растворе снижает растворимость целлюлозы, замедляет процесс растворения и понижает устойчивость раствора. Поэтому, при прочих равных условиях, формование волокна из медно-аммиачного раствора целлюлозы, полученного действием основной соли меди на целлюлозу, осуществляется быстрее, чем из медно-аммиачных растворов целлюлозы, полученных действием на целлюлозу гидроокиси меди.

При получении как основной соли, так и гидроокиси меди обменной реакцией сернокислой меди с основанием большое значение имеет отмывка основной соли меди или гидроокиси меди от сульфатов, очистка их от гидратов закиси железа, а также получение продукта, имеющего определенную кристаллическую структуру. Удаление сульфатов натрия или аммония производится путем повторных промывок основной соли меди или гидроокиси меди, выпавшей из раствора, до тех пор, пока промывная вода не перестанет давать реакцию на ион SO_4^{2-} .

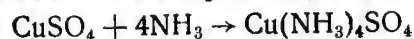
Очистка от соединений железа имеет большое значение при получении как гидроокиси меди, так и основной соли меди. Соли железа находятся преимущественно в отработанной кислой ванне, содержащей сернокислую медь и поступающей на регенерацию.

Содержание солей железа в этой ванне составляет 0,3—0,5 % от веса CuSO_4 . В сульфате меди, получаемом путем регенерации и применении для получения куприаммингидрата, обычно содержится до 0,5 % железа.

Наличие гидрата закиси железа, образующегося в результате обменного взаимодействия солей железа с NaOH или Na_2CO_3 , затрудняет фильтрацию прядильных растворов, так как $\text{Fe}(\text{OH})_2$ оседает на ткани или сетке, применяемой в качестве фильтровального материала, и забивает поры фильтра. Кроме того, в присутствии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ понижается устойчивость прядильных растворов.

Для устранения этого недостатка сульфат меди, применяемый для получения основной соли или гидроокиси меди, обычно очищают от железа. Очистка от солей железа может быть осуществлена различными способами, из которых наибольшее значение имеют: а) получение из сернокислой меди в качестве промежуточного продукта куприамминсульфата; б) окисление закисных солей железа до окисных.

При действии аммиака на сернокислую медь



получается куприамминсульфат, растворимый в воде и в избытке аммиака. Гидраты окиси и закиси железа, нерастворимые в аммиаке, выпадают из раствора и отделяются от $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ отстаиванием и последующей фильтрацией.

Окисные соединения железа, в частности $\text{Fe}(\text{OH})_3$, растворимы значительно меньше, чем закисные соединения. Поэтому для более полного отделения CuSO_4 от железа целесообразно предварительно перевести FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Образующаяся окисная сернокислая соль железа в водном растворе легко гидролизуеться, и в осадок выпадает гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или основная соль окисного железа $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$.

Для окисления закисных солей железа в окисные могут быть применены различные окислители, из которых наибольшее практическое применение получил нитрит натрия. Выделяющиеся в кислой среде окислы азота окисляют закисные соли железа. Выпавший гидрат окиси железа или основную соль железа отфильтровывают и раствор применяют для выделения основной соли меди или $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В результате такой очистки содержание железа в растворе снижается до 0,05—0,06 % от веса сульфата меди. При наличии в исходном растворе небольших количеств железа (0,2—0,3 %) окисление закисных солей железа может быть осуществлено продуванием воздуха в течение 6—8 час. при 60—80°*.

Кристаллическая структура получаемой основной соли меди или гидроокиси меди оказывает большое влияние на условия растворения целлюлозы. Мелкокристаллический или аморфный осадок основной соли фильтруется с трудом, что затрудняет его применение.

* Подробнее о различных методах очистки сернокислой меди от железа и условиях проведения этого процесса см. А. Б. Пакшвер, Технология медно-аммиачного волокна, Гизлегпром, 1947, стр. 84.

Последовательность добавления отдельных компонентов при получении прядильного раствора целлюлозы может быть различной, в зависимости от аппаратного оформления процесса и требуемых свойств раствора. В производственных условиях добавление компонентов осуществляется по трем вариантам:

1. В растворитель вводят влажную основную соль меди, содержащую 30 % меди, и добавляют необходимое количество 25 %-ного раствора аммиака, охлажденного до 5°. Так как образование комплексного соединения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с NH_3 является экзотермической реакцией, то при получении этого соединения аппарат охлаждают, чтобы температура не поднялась выше 15—20°. Затем постепенно добавляют влажную целлюлозу в виде рыхлой массы. Эти условия растворения обычно применяются при получении вязкого прядильного раствора для формования волокна по водному способу.

2. В растворитель вводят небольшое количество аммиака, затем целлюлозу и гидроокись меди или основную соль меди, тщательно перемешивают, после чего добавляют остальное количество аммиака.

3. Компоненты добавляются в такой последовательности: аммиак, гидроокись меди; затем загружается целлюлоза.

Как правило, получение прядильного медно-аммиачного раствора целлюлозы осуществляется в несколько стадий. Число стадий различно, в зависимости от того, применяется ли для растворения целлюлозы основная соль меди или гидроокись меди.

При применении основной соли меди получение прядильного раствора целлюлозы осуществляется в три стадии:

1. Набухание целлюлозы (или, точнее, молекулярного соединения целлюлозы с куприаммингидратом) в концентрированном растворе аммиака. Полного растворения целлюлозы на этой стадии процесса не достигается, так как часть меди, необходимая для взаимодействия с целлюлозой, находится в виде неактивного соединения $\text{Cu}(\text{NH}_3)_m\text{SO}_4$. Набухание целлюлозы продолжается 4—6 час.

2. Растворение целлюлозы после добавления 10 %-ного раствора NaOH в количестве, необходимом для перевода основной соли в гидроокись меди. На этой стадии процесса, продолжающейся 4—6 час., получается вязкий прядильный раствор, содержащий 12—18 % целлюлозы.

3. Разбавление водой с целью получения раствора с требуемым содержанием целлюлозы (обычно 6—10 %) и с требуемой вязкостью.

При проведении растворения в три стадии процесс усложняется, особенно в первой стадии, когда при набухании целлюлозы необходимо обеспечить перемешивание очень вязкой массы, и увеличивается общая продолжительность процесса.

В настоящее время на некоторых заводах растворение целлюлозы проводят в одну стадию, загружая одновременно основную соль меди, NaOH , NH_3 , а затем целлюлозу. Стадия набухания целлюлозы при таком методе растворения ликвидируется. При осуществлении этой схемы продолжительность процесса растворения сокращается на 1,5—2 часа.

При применении гидроокиси меди растворение целлюлозы проходит в две стадии:

1. Получение вязкого концентрированного раствора, содержащего 16—20 % целлюлозы.

2. Разбавление полученного раствора водой до содержания в нем 7—8 % целлюлозы.

Необходимость проведения процесса в две стадии объясняется тем, что при одновременном добавлении всего количества реагентов (гидроокиси меди, аммиака и воды), нужного для получения прядильного раствора, концентрация аммиака в растворе не превышает 7—8 %, в то время как для растворения молекулярного соединения целлюлозы и куприаммингидрата концентрация аммиака в растворе должна быть не ниже 12—13 %. При проведении растворения в две стадии концентрация аммиака в растворе, получаемом на первой стадии, составляет 16—18 %, что обеспечивает полное растворение целлюлозы.

Принципиально можно осуществлять растворение целлюлозы в аммиачном растворе куприаммингидрата в одну стадию при применении большего количества аммиака. М. И. Архипов показал, что если количество аммиака, применяемого для растворения, увеличить до 2,0—2,5 кг на 1 кг растворяемой целлюлозы, то концентрация аммиака в получаемом прядильном растворе составит 14—16 %, что обеспечивает возможность получения концентрированных растворов целлюлозы в одну стадию.

В производственных условиях целесообразность приготовления прядильных растворов с повышенной концентрацией аммиака определяется условиями и стоимостью регенерации аммиака из этих растворов.

Основные параметры процесса получения прядильного раствора

Основными параметрами процесса растворения целлюлозы являются: а) время растворения, б) температура, в) соотношение компонентов (Cu, NH₃ и целлюлозы) в растворе, г) наличие примесей и добавок.

Время растворения. Продолжительность растворения определяется последовательностью добавления компонентов, концентрацией аммиака в растворе и аппаратным оформлением процесса. Большое влияние на скорость растворения оказывает реакционная способность целлюлозы. При применении основной соли меди растворение целлюлозы происходит медленнее, чем при применении гидроокиси меди.

При получении раствора по этой схеме продолжительность процесса растворения составляет (в часах):

Набухание целлюлозы при перемешивании с основной солью в присутствии аммиака . . .	4
Перевод основной соли в гидроокись меди и растворение целлюлозы	4—6
Разбавление прядильного раствора	4
Всего	12—14

Одним из важнейших факторов, определяющих продолжительность растворения, является интенсивность перемешивания в процессе растворения. Чем лучше перемешивание, тем быстрее происходит растворение.

При растворении целлюлозы в две стадии с применением гидроокиси меди продолжительность процесса составляет (в часах):

Растворение целлюлозы	2—4
Разбавление раствора	4—6
Всего	6—10

При растворении целлюлозы в одну стадию в присутствии большого количества аммиака продолжительность процесса значительно сокращается, и он может быть проведен за 1—2 часа.

В процессе растворения происходит окислительная деструкция целлюлозы. Снижение молекулярного веса при одной и той же температуре тем больше, чем больше время растворения.

Температура растворения. При растворении целлюлозы в медно-аммиачном растворе выделяется значительное количество тепла в результате следующих реакций:

а) взаимодействие $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с NH_3 с образованием куприаммингидрата;

б) взаимодействие куприаммингидрата с целлюлозой с образованием молекулярного соединения;

в) взаимодействие основной соли меди с NaOH с образованием куприаммингидрата (при получении раствора через основную соль меди).

Большое количество тепла выделяется также в результате перехода механической энергии, затраченной на перемешивание раствора, в теплоту.

Начальную стадию процесса растворения целлюлозы всегда проводят при температуре не выше $6-10^\circ$. Выдерживание такой температуры необходимо не только для уменьшения окислительной деструкции целлюлозы, но особенно для повышения степени ее набухания и улучшения процесса растворения. Так же как при взаимодействии целлюлозы со щелочью, набухание молекулярного соединения целлюлозы с куприаммингидратом в водном растворе аммиака происходит тем сильнее, чем ниже температура. Конечная температура процесса должна быть различной, в зависимости от требуемой вязкости прядильного раствора и от степени полимеризации растворенной целлюлозы. При формировании волокна по водному способу применяются более вязкие прядильные растворы, и поэтому конечная температура растворения при получении этих растворов не превышает $10-15^\circ$. При получении прядильных растворов с более низкой вязкостью, применяемых для формирования волокна по щелочному способу, можно повысить конечную температуру растворения до $16-20^\circ$.

До настоящего времени нет данных о влиянии температуры на состав молекулярного соединения, получаемого при взаимодействии

целлюлозы с куприаммингидратом. По-видимому, так же как при образовании щелочной целлюлозы, при повышении температуры величина γ получаемого соединения понижается.

Растворение целлюлозы проводят при интенсивной циркуляции охлаждающего рассола между двойными стенками аппарата.

Соотношение компонентов в растворе. Состав медно-аммиачного прядильного раствора целлюлозы характеризуется содержанием в нем целлюлозы, меди и аммиака. Так же как и при получении других прядильных растворов, целесообразно максимально повысить содержание целлюлозы в растворе.

При получении прядильного раствора желательно, по возможности, снизить количество меди (основной соли или гидроокиси меди), применяемой для взаимодействия с целлюлозой. С уменьшением количества меди, реагирующей с целлюлозой, понижается устойчивость прядильного раствора, что дает возможность проводить формование в более мягких условиях. Количество меди, применяемой для растворения, зависит от степени полимеризации целлюлозы, ее реакционной способности, а также концентрации аммиака в растворе и температуры растворения. При растворении целлюлозы со степенью полимеризации 800—1000 количество добавляемой при растворении меди (считая на металлическую медь) составляет 0,4 кг/кг целлюлозы. При применении более низкомолекулярной целлюлозы (степень полимеризации 600—700) количество меди, необходимое для получения концентрированного прядильного раствора, может быть уменьшено до 0,36—0,38 кг/кг целлюлозы. При повышении количества аммиака до 2—2,5 кг/кг целлюлозы количество добавляемой меди может быть дополнительно снижено до 0,32—0,34 кг.

Уменьшение количества аммиака, добавляемого в начальной стадии процесса, нецелесообразно. Обычно при получении прядильного раствора добавляют 0,65—0,80 кг аммиака (считая на 100 %-ный NH_3) на 1 кг растворяемой целлюлозы. При уменьшении количества аммиака снижается растворимость молекулярного соединения целлюлозы и замедляется процесс растворения.

Наличие примесей и добавок в растворе. Наиболее вредными примесями, ухудшающими фильтруемость и прядомость получаемых растворов, являются, как уже указывалось, соли железа и гидроокись двухвалентного железа.

Большое влияние на набухание и растворение целлюлозы оказывают примеси электролитов, в частности сернокислого натрия. Наличие сернокислого натрия снижает набухание целлюлозы и затрудняет образование прядильного раствора*. Поэтому основная соль меди или гидроокись меди, применяемые для растворения целлюлозы, должны быть тщательно отмыты от сульфатов. Содержание Na_2SO_4 не должно превышать 0,5—1 % (от веса целлюлозы).

* Это влияние сернокислого натрия сказывается только в первой стадии процесса. Добавление сернокислого натрия во второй стадии (при разбавлении концентрированных растворов) не ухудшает фильтруемости раствора.

При приготовлении прядильных медно-аммиачных растворов часто в раствор вводят некоторые добавки. Введением добавок можно изменить: а) интенсивность деструкции целлюлозы в растворе, б) устойчивость прядильного раствора к действию коагулирующих реагентов и в) устойчивость куприаммингидрата и гидроокиси меди, в частности скорость дегидратации $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Для уменьшения окислительной деструкции целлюлозы в раствор добавляют восстановители, из которых наибольшее применение имеют сульфит натрия и глюкоза. Чем больше количество восстановителя, тем меньше деструкция растворенной целлюлозы и тем выше, при прочих равных условиях, степень полимеризации целлюлозы.

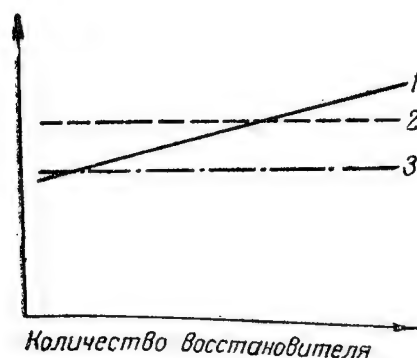


Рис. 123. Влияние добавок восстановителей в прядильный раствор:

1 — степень полимеризации; 2 — γ молекулярного соединения; 3 — устойчивость к действию электролитов и воды

Количество сульфита натрия или глюкозы, добавляемых в прядильный раствор, составляет 1—1,5% от веса раствора.

Понижение устойчивости раствора к действию коагулирующих реагентов достигается добавкой электролитов во второй стадии процесса, при разбавлении растворов. Добавление электролитов не являющихся восстановителями не влияет на степень полимеризации целлюлозы в растворе и на величину γ молекулярного соединения. На рис. 123 приведены схематические данные о влиянии добавок восстановителей (сульфит натрия) на физико-химические

свойства прядильного раствора и степень полимеризации растворенной целлюлозы.

Добавку электролитов с целью понижения устойчивости раствора применяют только при получении прядильного раствора, исходя из $\text{Cu}(\text{OH})_2$, так как при применении основной соли меди в растворе всегда содержится некоторое количество сульфатов.

Для уменьшения возможности дегидратации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ иногда к раствору добавляют соли винной кислоты (3—3,5% от веса целлюлозы) или другие полиоксисоединения, образующие комплексные соли с избытком гидроокиси меди. Соответственно улучшаются условия фильтрации и уменьшается возможность выпадения окиси меди на стенках воронки при формировании волокна по водному способу.

Аппаратурное оформление процесса

Аппаратурное оформление процесса приготовления прядильного раствора определяется изложенными выше условиями его проведения. Так как в первой стадии процесса необходимо равномерно пере-

мешивать вязкую набухшую массу, то в аппаратах, применяемых для получения прядильного раствора, должны быть установлены коленчатые валы и интенсивно работающие мешалки. Растиратели, как правило, не применяются, так как передача по трубам вязкой массы, получаемой после первой стадии процесса, крайне затруднительна. Отсутствие растирателей увеличивает продолжительность процесса и понижает равномерность получаемого раствора. Применение растирателей возможно только при растворении целлюлозы в одну стадию.

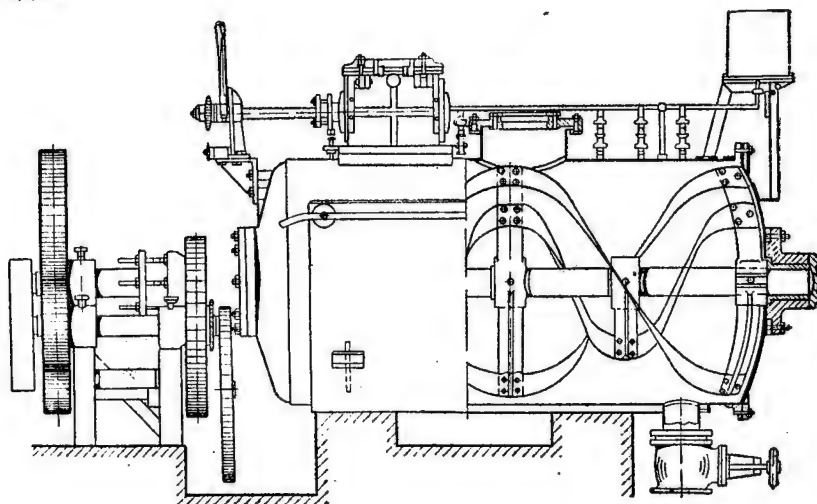


Рис. 124. Аппарат для приготовления прядильного раствора

Прядильные медно-аммиачные растворы приготавливаются в аппаратах емкостью 6000—8000 л (одновременная загрузка 400—800 кг целлюлозы). Охлаждение аппарата производится рассолом, циркулирующим между двойными стенками аппарата.

На рис. 124 показан аппарат, применяемый для приготовления прядильного раствора. Приготовление прядильного раствора может быть осуществлено и в аппаратах ВА.

Подготовка раствора к формованию

Подготовка прядильного раствора к формованию состоит из тех же операций, которые применяются и для других прядильных растворов: а) смешивания растворов, б) многократной фильтрации, в) удаления пузырьков воздуха из растворов.

Дополнительной операцией при подготовке этих растворов является удаление части аммиака из раствора.

Смешивание. Смешивание прядильных растворов с целью выравнивания их свойств осуществляется перемешиванием 3—4 партий раствора в течение 6—8 час. Перемешивание производится в горизонтальных баках, причем иногда в этих же смесителях разбавляют

концентрированные растворы. Для получения более однородных растворов часто проводят дополнительное перемешивание прядильных растворов путем последовательного пропускания их через несколько смесителей. При смешивании растворов в результате действия воздуха происходит окислительная деструкция макромолекул целлюлозы и понижение вязкости прядильного раствора.

Фильтрация. Условия проведения этого процесса различны и зависят от методов формования медно-аммиачного волокна. При формовании волокна в воронке по водному способу применяют фильтры с значительно большим диаметром отверстия (0,8—1 мм). Поэтому требования к тщательности фильтрации при подготовке растворов к формованию по водному способу менее жесткие, чем при подготовке растворов к формованию по щелочному способу (фильтры с диаметром отверстия 0,06—0,08 мм). Специфическим затруднением является выбор типа фильтровальных материалов. Хлопчатобумажные ткани и вата, используемые в качестве фильтровальных материалов при подготовке к формованию различных прядильных растворов, не могут быть в большинстве случаев применены при фильтрации медно-аммиачных растворов, так как наличие в растворе небольшого избытка куприаммингидрата, не связанного целлюлозой, находящейся в растворе, вызывает постепенное растворение фильтровальных материалов. Поэтому прядильный раствор, применяемый для формования волокна по водному способу, фильтруется не через ткани, а через плотные никелевые сетки. Для первой фильтрации применяют сетки № 100—180 (для фильтрации устанавливают 2—3 сетки), для второй и третьей фильтрации — более плотные сетки — № 200—300. После того как сетки загрязняются механическими примесями и скорость фильтрации понижается, сетки очищают, промывая их раствором аммиака и водой и продувая через них теплый воздух.

Растворы можно фильтровать и через ткани, изготовленные из синтетических волокон, например из хлорина или капрона.

Фильтрация медно-аммиачного прядильного раствора производится по обычной технологической схеме, применяемой при фильтрации других прядильных растворов. Для фильтрации применяются рамные фильтрпрессы, раствор подается зубчатыми насосами под давлением 3—6 ат. Скорость фильтрации — 30—50 л/час с 1 м². Прядильный раствор подвергается трем последовательным фильтрациям.

Удаление воздуха. Для удаления пузырьков воздуха из медно-аммиачных прядильных растворов выдерживают раствор под вакуумом в течение определенного времени. При этом происходит и частичное удаление аммиака из раствора. Частичным отсосом аммиака из раствора достигаются две цели:

- 1) понижение устойчивости прядильного раствора для проведения формования волокна в более мягких условиях;
- 2) регенерация части аммиака, находящегося в растворе.

Количество аммиака, остающегося в растворе после этой операции, составляет 0,5 кг/кг целлюлозы, независимо от начальной

концентрации аммиака в растворе. Возможность получения вполне устойчивого прядильного раствора после понижения содержания в нем аммиака до такой концентрации, при которой целлюлоза уже не растворяется в медно-аммиачном растворе, объясняется явлением гистерезиса (медленным возвращением к равновесному состоянию), характерным как для растворов целлюлозы и ее эфиров, так и для растворов других высокомолекулярных соединений.

В результате частичного удаления аммиака изменяется состав прядильного раствора. Содержание целлюлозы и меди в растворе повышается, а содержание аммиака понижается.

Пузырьки воздуха и часть аммиака удаляют из раствора по окончании фильтрации его, а иногда после первой фильтрации. Особенность процесса удаления воздуха из медно-аммиачного раствора заключается в том, что при испарении из раствора аммиака температура раствора понижается и для ускорения процесса раствор необходимо подогревать. При проведении этого процесса при повышенной температуре (30—35°) устойчивость раствора к действию коагулирующих реагентов не изменяется, а деструкция целлюлозы под вакуумом, в присутствии ничтожных количеств кислорода, практически не имеет места. Отсос воздуха и аммиака из раствора проводится при вакууме 650—720 мм в течение 20—24 час.

Состав и свойства прядильных растворов

Состав медно-аммиачного прядильного раствора, получаемого по окончании процесса растворения (после разбавления вязкого концентрированного раствора), различается в зависимости от способа формования медно-аммиачного волокна. При формировании волокна по водному способу применяют значительно более вязкие прядильные растворы, что обуславливает возможность повышения концентрации целлюлозы в растворе и степени ее полимеризации.

В табл. 70 приведены данные о составе и свойствах прядильных растворов, применяемых для формования медно-аммиачного шелка и штапельного волокна по водному и щелочному способам.

Таблица 70

Состав и свойства прядильных медно-аммиачных растворов

Способ формования и вид волокна	Состав раствора в %			Степень полимеризации целлюлозы в прядильном растворе	Вязкость раствора в сек.
	целлюлоза	медь (в расчете на металлическую)	аммиак (после отсоса)		
Водный способ:					
шелк	7—8	2,8—3,2	6	450—500	400—800
штапельное волокно	10—12	4—5	6—7	400—500	500—1000
Щелочной способ:					
шелк	6—7	2,2—3	3—4	350—400	50—80
штапельное волокно	6—8	2—4	3—4,5	300—350	50—80

Медно-аммиачные прядильные растворы достаточно устойчивы. При длительном выдерживании этих растворов состав молекулярного соединения целлюлозы и величина γ не меняются. Постепенно понижаются в результате окислительной деструкции степень полимеризации целлюлозы и соответственно вязкость прядильных растворов.

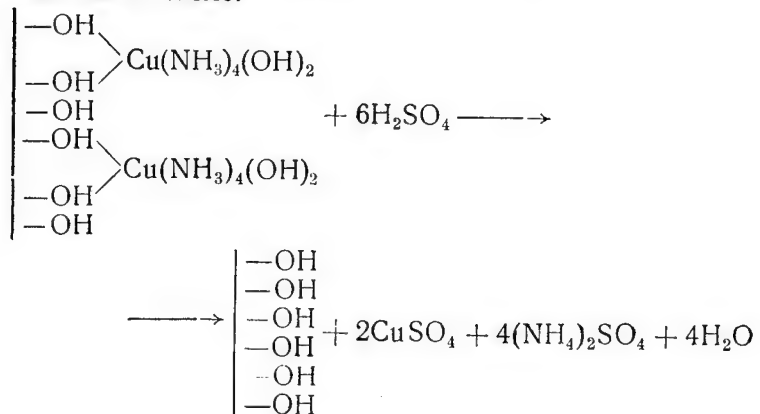
Так как формирование медно-аммиачного волокна проводится по мокрому способу, для характеристики свойств этих растворов, так же как и вязкозных, большое значение имеет определение их устойчивости к действию реагентов, высаживающих целлюлозу из раствора, т. е. зрелость растворов.

Однако для определения зрелости медно-аммиачных растворов целлюлозы общепринятого метода до настоящего времени не имеется. Попытка разработки такого метода была сделана А. П. Кобелевской, которая определяла зрелость прядильного медно-аммиачного раствора целлюлозы по числу *мл* 1 н. раствора NaOH, которые необходимо добавить к 10 *мл* раствора, содержащего 6% целлюлозы, для того чтобы началось высаживание целлюлозы из раствора.

2. ФОРМОВАНИЕ МЕДНО-АММИАЧНОГО ВОЛОКНА *

Формование медно-аммиачного волокна проводится только по мокрому способу. Для формования волокна принципиально можно применять как однованнный, так и двухваннный способ формования.

При однованнном способе прядильный раствор поступает непосредственно в раствор серной кислоты. В результате действия серной кислоты происходит разложение молекулярного соединения целлюлозы и куприаммингидрата и регенерация из него гидратцеллюлозы по схеме:



Одновременно происходит нейтрализация аммиака, находящегося в растворе.

Метод однованнного формования, с которого началось в конце 90-х годов прошлого столетия промышленное производство медно-аммиачного волокна, в настоящее время не применяется в произ-

водственных условиях вследствие низкого качества, в частности низкой прочности и удлинения, волокон, получаемых по этому методу.

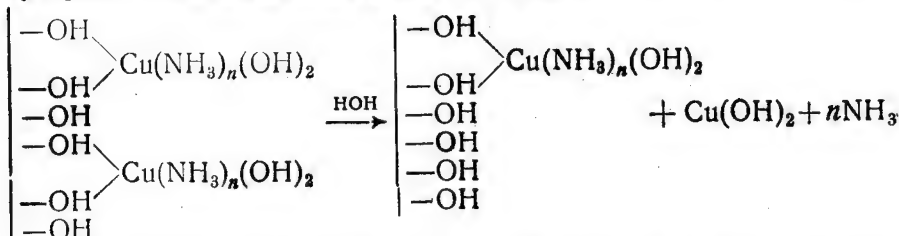
Медно-аммиачный шелк и штапельное волокно в производственных условиях получают только по двухванному способу. Для формирования волокна в первой ванне могут быть использованы различные реагенты, из которых наибольшее применение имеют вода и разбавленный раствор едкого натра.

Для разложения молекулярного соединения целлюлозы с куприаммингидратом во второй ванне применяют разбавленный раствор серной кислоты или, в отдельных случаях, горячую воду.

Водный способ формования

Этот способ отличается не только по характеру реагентов, применяемых для формирования волокна, но и по аппаратурному оформлению процесса. Возможность высаживания водой из раствора молекулярного соединения целлюлозы с куприаммингидратом обусловливается значительным понижением концентрации аммиака в прядильном растворе в результате разбавления его водой. Как уже указывалось, молекулярное соединение целлюлозы с куприаммингидратом растворимо только в концентрированном аммиаке. При понижении концентрации аммиака это соединение выпадает из раствора.

При действии воды происходит и частичная гидролиз молекулярного соединения целлюлозы по схеме.



В результате гидролиза понижается значение γ этого соединения, что приводит к дополнительному уменьшению его растворимости.

По данным М. А. Глатмана и В. Богданова, а также А. Б. Пакшвера и Ю. Сутормина [2], после обработки водой (т. е. при выходе волокна из первой ванны) получается молекулярное соединение с $\eta=100$. Эти данные не имеют абсолютного значения, так как интенсивность гидролиза молекулярного соединения целлюлозы изменяется в зависимости от ряда факторов, в частности от температуры и концентрации аммиака в воде.

Вода является наиболее мягким реагентом для высаживания медно-аммиачного соединения целлюлозы. Получаемое в качестве промежуточного продукта молекулярное соединение целлюлозы с содержанием $\gamma = 100 \div 150$ обладает высокой пластичностью, что создает возможность значительного вытягивания формирующегося

волокна. Указанное свойство медно-аммиачного соединения целлюлозы позволяет применить особый метод формирования волокна — с сильным вытягиванием в конических воронках. Этот способ формирования, который может быть применен к различным полимерам, в частности к раствору низкоэтерифицированного ксантогената целлюлозы, находящимся в пластическом состоянии, был впервые разработан и получил практическое применение при формировании медно-аммиачного волокна.

Формование медно-аммиачного волокна в конических воронках производится следующим образом. Отфильтрованный прядильный раствор, из которого удалены пузырьки воздуха, подается насосом в фильеру, укрепленную сверху конической стеклянной воронки.

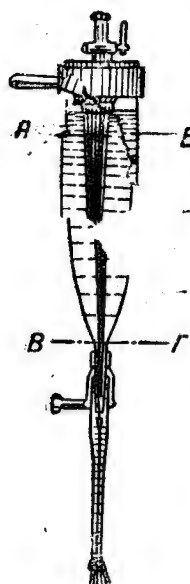


Рис. 125. Схема формирования волокна в воронке с сильной вытяжкой

Вытекающие из фильеры струйки раствора поступают в воронку, где попадают в прядильную ванну. В качестве прядильной ванны применяется умягченная вода. Прядильная ванна, протекающая в воронке сверху вниз, увлекает с собой струйки вязкого прядильного раствора. Так как воронка имеет коническую форму (рис. 125), скорость протекания ванны постепенно увеличивается. Чем больше разница в диаметрах воронки вверху (сечение АБ) и внизу, в том месте, где вода вытекает из воронки (сечение ВГ), тем больше разница в скоростях протекания воды в верхней и нижней частях воронки.

Так как пластичные, частично коагулированные струйки прядильного раствора, поступающие в воронку, передвигаются вместе с водой, то естественно, что и скорость движения струек в различных местах воронки различна и непрерывно увеличивается по мере прохождения их в воронке. Если, например, в сечении АБ скорость прохождения формирующегося волокна составляет a м/мин, то в сечении ВГ эта скорость повышается до $10a \div 15a$ м/мин. Соответственно непрерывно уменьшается диаметр волокна. Так как разница в скоростях протекания прядильной ванны и, следовательно, прохождения струек раствора, а затем волокна в верхней и нижней частях воронки очень значительна, то вытяжка волокна в воронке также очень велика. Как правило, волокно в воронке вытягивается на 10 000—15 000%. Формование волокна в воронке при такой большой вытяжке, в 100—150 раз превышающей величину максимальной фильерной вытяжки, достигаемой при формировании вискозного волокна, и обуславливает возможность применения фильер с большим диаметром отверстия, а также получения волокна с очень высоким элементарным номером. При формировании вискозного волокна или медно-аммиачного волокна по щелочному способу получение элементарного волокна с номером 9000 затруднительно, а при фор-

мовании этих волокон в воронке можно без особых затруднений получать волокно с элементарным номером 9000—15 000.

Необходимо отметить, что при такой значительной фильерной вытяжке прочность получаемого волокна не превышает прочности вискозного или медно-аммиачного волокна, полученного при величине фильерной вытяжки в 10—50 %. Этот факт дополнительно подтверждает положение о том, что значительное вытягивание волокна, находящегося еще в полужидком состоянии, при котором ориентация макромолекул или их агрегатов не может быть достаточно устойчивой, не приводит к заметному повышению механических свойств волокна.

Значительное вытягивание волокна в воронке может быть осуществлено только при неполном высаживании его до момента выхода из воронки. Волокно должно находиться в воронке в пластическом состоянии, в котором возможны деформации при сравнительно небольших механических воздействиях (действие струи жидкости). С этой целью в качестве прядильной ванны и применяется такой мягкий коагулирующий реагент, как вода. Вытекающая из воронки вода, содержащая до 1 г/л аммиака и некоторое количество меди, направляется на регенерацию с целью удаления аммиака и выделения из нее меди, а затем снова используется для формования. Выходящее из воронки волокно поступает во вторую ванну, в которой происходит разложение молекулярного соединения целлюлозы и куприаммингидрата и регенерация из него целлюлозы. Для этой цели могут применяться различные реагенты. Наиболее часто применяется 1,5—2,0 %-ный раствор H_2SO_4 при 20—40°. Разложение молекулярного соединения протекает по приведенной выше схеме.

Отработанная серная кислота, содержащая большую часть меди, расходуемой при приготовлении прядильного раствора, поступает на регенерацию.

Для приема нити, выходящей из второй прядильной ванны, может быть использовано мотовило или центрифуга.

При приеме нити, получаемой по водному способу, необходимо учитывать возможность склеивания отдельных волокон, обладающих вследствие наличия низкомолекулярных фракций повышенной липкостью. Поэтому прием нити на бобину, на которой витки некрученной нити наматываются под небольшим углом друг к другу, практически не применяется, так как при такой намотке опасность склейки волокна наиболее велика.

До последнего времени на заводах, производящих медно-аммиачный шелк по водному способу, нить принималась на мотовила. При укладке нити на мотовило под большим углом склеивания волокон почти не происходило. Однако этот способ приема нити нерационален, так как при получении шелка в мотках отпадает возможность ускоренной отделки волокна. Более целесообразно принимать нить в центрифугу; возможность слипания скрученных нитей невелика. Формование медно-аммиачного шелка в воронке по

центрифугальному методу осуществлено в последнее время на ряде заводов медно-аммиачного шелка.

Схема центрифугального формирования медно-аммиачного шелка, получаемого по водному способу в воронке, приведена на рис. 126.

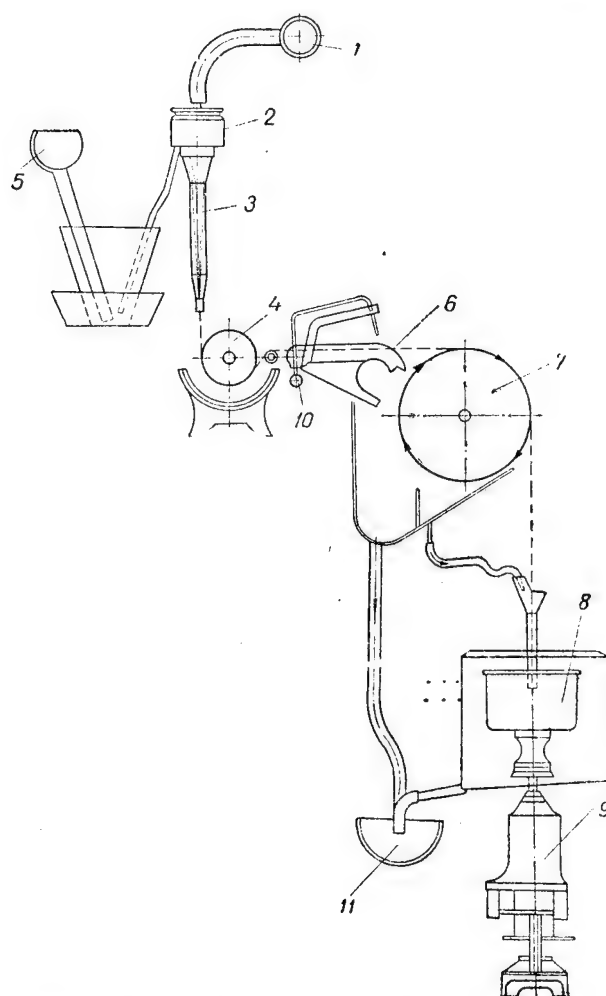


Рис. 126. Схема формирования медно-аммиачного шелка в воронке по центрифугальному способу:

- 1 — трубопровод для пряильного раствора; 2 — фильера;
- 3 — воронка; 4 — приемный диск; 5 — желоб для подачи первой пряильной ванны; 6 — ванночка для кислотания;
- 7 — пряильный диск; 8 — центрифуга; 9 — веретено; 10 — подача второй пряильной ванны, содержащей кислоту;
- 11 — слив ванны

На ряде крупных заводов медно-аммиачного шелка в ФРГ и США в последние годы реализован метод непрерывного формирования и отделки волокна, осуществляемый на машинах Дюрета [3]. Этот

метод существенно отличается по своему аппаратурному оформлению от методов непрерывного формования, применяемых для производства вискозного шелка и кордной нити. Основное отличие заключается в том, что непрерывной промывке, отделке и сушке на машинах Дюрета подвергается не отдельная нить, проходящая на роликах или на паре цилиндров, а пучок параллельно расположенных нитей, находящихся на расстоянии 4 мм друг от друга. При таком конструктивном оформлении машины ее габаритные размеры значительно уменьшаются и соответственно снижается стоимость.

Формование волокна на машинах Дюрета проводится в воронке, обработка кислотой и все последующие операции — в проходном аппарате, между несколькими парами цилиндров. Вода подается по принципу противотока, что значительно уменьшает ее расход. Промытое и отделанное волокно шлихтуется или замасливается, проходя между парой дисков, нижний из которых вращается в ванне требуемого состава. Так как отдельные нити проходят на расстоянии 4 мм друг от друга, то при шлихтовании они не слипаются.

Благодаря тщательному и равномерному шлихтованию нити, осуществляемому на этих машинах, для изготовления основы могут применяться неподкрученные нити. В результате исключения из технологического процесса операций крутки стоимость производства волокна значительно снижается.

Сушка нити проводится на сушильных барабанах. При осуществлении этого процесса под натяжением получается шелк, который при последующем замачивании в воде усаживается до 3%. Для уменьшения усадки готовой нити снижают число оборотов последних барабанов с тем, чтобы осуществить частичную релаксацию нити. Высушенный некрученный шелк принимается на бобину.

Длина машины Дюрета на 500 прядильных мест 25—32 м, ширина — 4 м. Общее время прохождения нити на машине от выхода из воронки до намотки на бобину — 50 сек.

Следовательно, получение нити на машине непрерывного процесса Дюрета характеризуется следующими особенностями:

- а) новый принцип отделки нити (обработка не отдельной нити, а большого пучка нитей);
- б) осуществление в процессе отделки шлихтования волокна;
- в) прием некрученной нити, которая непосредственно используется для переработки в качестве основы при ткачестве, а также в трикотажной промышленности.

Более детальные данные о получении волокна по этому методу см. [3].

Получение медно-аммиачного шелка на машине Дюрета является важным этапом в совершенствовании производства этого волокна и тем самым повышении его конкурентоспособности с другими гидратцеллюлозными волокнами.

Использование этого типа машин непрерывного процесса для формования и отделки других волокон, в частности вискозного во-

локна при формировании его в воронке, может представлять значительный интерес.

Основные параметры процесса формирования. Основными параметрами процесса формирования медно-аммиачного волокна по водному способу являются: а) скорость формирования, б) температура формирования, в) скорость циркуляции прядильной ванны в воронке, г) состав прядильной ванны, д) состав прядильного раствора, е) общий и элементарный номер волокна.

Скорость формирования. Скорость формирования медно-аммиачного волокна в воронке сравнительно невелика. Чем больше скорость формирования, тем больше должна быть, при сохранении одной и той же степени вытягивания волокна в воронке, скорость протекания воды. Основным фактором, ограничивающим возможность повышения скорости протекания воды, является переход ламинарного течения жидкости в турбулентное в нижней части воронки, где скорость протекания воды максимальная. При турбулентном движении в жидкости появляются завихрения, и это может привести к обрыву элементарных волокон и нарушению процесса формирования. Учитывая это обстоятельство, а также необходимость медленного формирования волокна для осуществления значительного вытягивания, скорость формирования медно-аммиачного шелка в воронке устанавливают не выше 50 м/мин. Повышение скоростей формирования возможно при добавлении электролитов в прядильную ванну и изменении формы воронки с целью понижения скорости вытекания воды. По литературным данным, скорость формирования волокна в воронке иногда повышают до 100 м/мин при соответствующем понижении номера элементарного волокна.

Температура формирования. Температура формирования оказывает при прочих равных условиях большое влияние на скорость формирования волокна. Чем выше температура формирования, тем быстрее происходит образование волокна. Вода, применяемая в качестве прядильной ванны, поступает в воронку с температурой 35—40°. Дальнейшее повышение температуры воды нецелесообразно вследствие увеличения расхода пара и затруднений в вытягивании волокна при более быстром его формировании. Необходимость применения подогретой воды для формирования волокна обуславливает значительный расход пара при получении медно-аммиачного волокна по водному способу.

Скорость циркуляции прядильной ванны в воронке. При получении шелка с общим номером 60—90 расход воды составляет 0,4—0,5 л/мин на одну фильеру, т. е. 700—1000 л/кг шелка. Увеличение скорости циркуляции, т. е. количества воды, поступающей в воронку в 1 мин., в большинстве случаев нецелесообразно, так как при этом увеличивается расход пара и снижается концентрация гидроокиси меди и аммиака в ванне, вытекающей из воронки и поступающей на регенерацию.

Состав прядильной ванны. В качестве прядильной ванны применяется умягченная вода с жесткостью ниже 0,05°. Из воды должен быть тщательно удален воздух, так как наличие пу-

зырьков воздуха в растворе приводит к обрыву элементарных волокон. Удаление воздуха из воды после умягчения производится выдерживанием ее при повышенной температуре под вакуумом.

Для повышения скорости формования волокна к воде добавляют небольшое количество электролитов, в частности щелочи и сернокислого натрия. Так, например, в некоторых случаях прядильная вода содержит 1—2 г/л Na_2SO_4 или до 5—6 г/л Na_2CO_3 . В состав прядильной ванны часто вводят небольшое количество полиоксисоединений, например виннокаменной кислоты (0,5—0,6 г/л). Эти вещества образуют комплексные соединения с выделяющейся гидроокисью меди и тем самым препятствуют ее дегидратации и выделению окиси меди на стенках прядильной воронки.

Состав прядильного раствора. Состав прядильного раствора, в частности содержание в нем аммиака и электролитов, оказывает большое влияние на скорость формования волокна. Чем ниже содержание аммиака и чем больше количество электролитов в растворе, тем быстрее происходит образование волокна и тем больше может быть, при прочих равных условиях, скорость формования.

Общий и элементарный номер волокна. На условия формования волокна влияют также общий и элементарный номер волокна. Характерной особенностью формования по водному способу является возможность получения нити с высоким номером элементарного волокна (9000—15 000). Однако получение волокна с таким высоким номером в большинстве случаев не вызывается необходимостью, а иногда усложняет процесс переработки. В производственных условиях по водному способу обычно получается шелк с элементарным номером 6000—8000.

Производство штапельного волокна по водному способу. Формованием волокна в воронке может быть получен не только медно-аммиачный шелк, но и штапельное волокно. Основные отличия в условиях формования штапельного волокна заключаются в следующем:

1. Число отверстий в фильере при формовании медно-аммиачного штапельного волокна, так же как и других видов штапельного волокна, значительно больше, чем при производстве шелка. При получении медно-аммиачного штапельного волокна применяются фильеры с числом отверстий до 2400—3000.

2. Значительно увеличивается количество воды, подаваемой в воронку. При формовании волокна из фильеры с 1200 отверстий количество воды, поступающей в воронку, составляет 4,5—5,5 л/мин. Однако удельный расход воды благодаря значительно более низкому общему номеру волокна в 3—4 раза ниже, чем при формовании шелка, и составляет 200—300 л/кг волокна. Температура воды 36—45°.

3. Размеры воронки, применяемой для формования штапельного волокна, значительно больше, чем при формовании шелка. Если при получении шелка длина воронки составляет 150 мм, то при формо-

зации штапельного волокна применяют воронку длиной 500—600 мм. Одновременно увеличивают и диаметр верхней части воронки (до 165 мм вместо 60—70 мм).

4. Формование волокна в воронке не заканчивается полностью, и для завершения этого процесса нить, выходящую из воронки, направляют во вторую ванну (рис. 127). В качестве второй ванны также применяется вода, но при температуре 55—60°. Прядильная

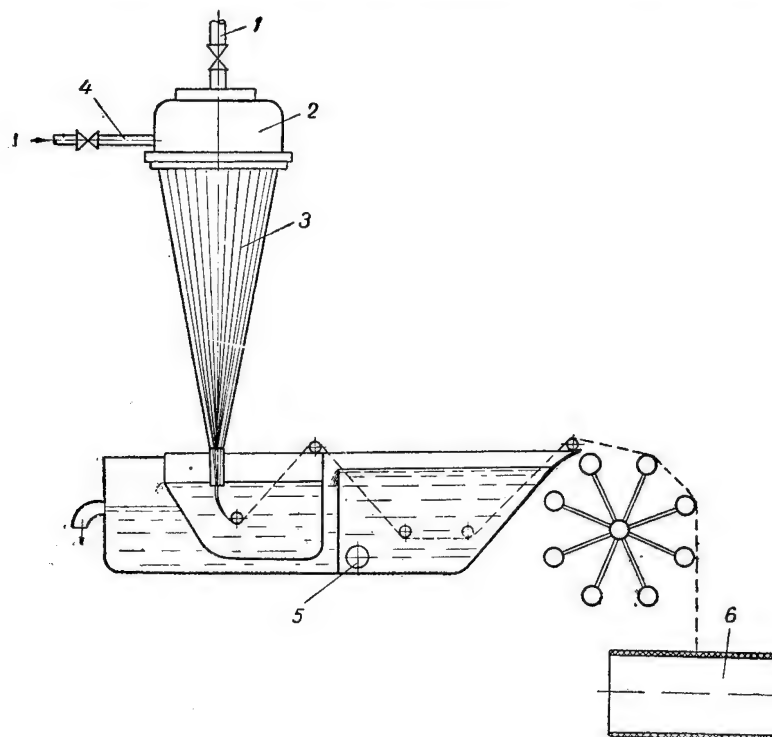


Рис. 127. Схема формования штапельного волокна по водному способу:

1 — подача прядильного раствора; 2 — фильера; 3 — воронка; 4 — подача первой прядильной ванны; 5 — подача второй прядильной ванны; 6 — ленточный транспортер

вода, вытекающая из воронки и из второй ванны, содержит 1—1,5 г/л аммиака и 0,25—0,4 г/л меди и поступает на регенерацию меди. Выходящее из второй ванны волокно передается на ленточный транспортер, затем собирается в жгут, отжимается на вальцах и поступает в следующую ванну, где обрабатывается кислотой, и затем направляется на отделку.

В ряде случаев выходящее из воронки волокно разрезается на штапельки и в таком виде обрабатывается кислотой. В этих условиях получается волокно, обладающее высокой сцепляемостью.

5. Скорость формования штапельного волокна не превышает скорости формования медно-аммиачного шелка и составляет обычно 15—45 м/мин. Имеются данные о формовании штапельного волокна при скорости 80—100 м/мин.

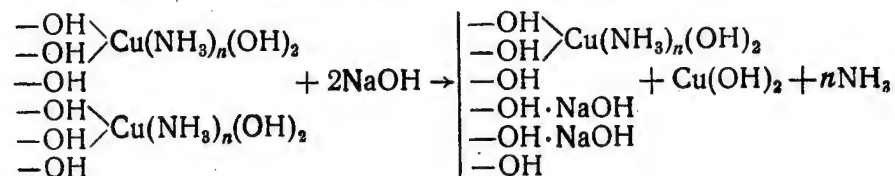
Щелочной способ формования

Разработке щелочного способа формования посвящено большое число работ советских исследователей.

Метод щелочного формования медно-аммиачного волокна разрабатывался и в США (Фурнес), где этот технически прогрессивный способ не получил, однако, промышленного применения.

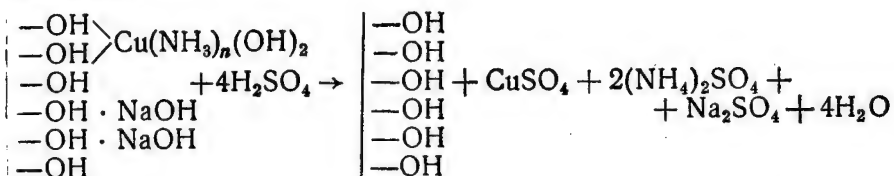
Так же как и водный способ, щелочной способ формования медно-аммиачного волокна является одной из разновидностей двухзатяжного способа формования. В первой ванне происходит высаливание медно-щелочного соединения целлюлозы при действии разбавленного раствора едкого натра, во второй — разложение этого соединения разбавленной серной кислотой.

В отличие от водного способа, при котором в первой ванне происходят, в основном, только физико-химические процессы, при формовании по щелочному способу в первой ванне, наряду с физико-химическими процессами и вымыванием аммиака из прядильного раствора, частично имеют место и реакции обмена:



Состав образующегося в первой ванне медно-щелочного соединения целлюлозы, которое, в отличие от медно-аммиачного соединения целлюлозы, нерастворимо в концентрированном водном растворе аммиака, подробно не исследован. При изменении условий формования волокна (концентрация щелочи в ванне, температура, скорость формования) соотношение между NaOH и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2$, связанными в молекулярном соединении целлюлозы, может изменяться.

Сформованное в первой ванне волокно поступает во вторую, кислотную, ванну для выделения гидратцеллюлозы из медно-щелочного соединения:



Выделение целлюлозы из медно-щелочного соединения производится действием 1,5—2%-ной H_2SO_4 при 20°. Обработка кислотой

может проводиться в прядильной центрифуге (при формировании по центрифугальному способу) или на ролике машины непрерывного процесса. Отработанная кислота, содержащая основное количество меди (в виде CuSO_4), поступает на регенерацию для извлечения и ее меди.

Основные параметры процесса формирования. Скорость формирования. Формование медно-аммиачного волокна по щелочному способу может проводиться, в зависимости от типа прядильной машины, при скорости 60—100 м/мин.

Температура формирования. Формование волокна в щелочной ванне осуществляется при 20°. При повышении температуры условия формирования ухудшаются и увеличивается возможность обрыва элементарных волокон. Отсутствие расхода пара при формировании является дополнительным преимуществом метода щелочного формирования.

Состав прядильной ванны. В качестве прядильной ванны применяется разбавленный раствор щелочи, содержащий 25—45 г/л NaOH. Так как набухшее волокно, выходящее из первой прядильной ванны, уносит большое количество ванны, регенерация которой после удаления ее с волокна представляет большие затруднения, то для уменьшения удельного расхода едкого натра необходимо, по возможности, понизить концентрацию щелочи в прядильной ванне. Количество жидкости, уносимой волокном из первой ванны тем меньше, чем выше концентрация целлюлозы в прядильном растворе. При формировании по щелочному способу штапельного волокна целесообразно для уменьшения расхода реагентов проводить между вальцами отжим волокна, выходящего из щелочной ванны.

Концентрация щелочи в прядильной ванне может быть тем ниже, чем меньше стабильность прядильного раствора и чем ниже содержание в нем меди и аммиака.

Сформованное в первой ванне волокно поступает для разложения молекулярного соединения целлюлозы во вторую, кислую ванну.

При промежуточной отмывке волокна от щелочи перед поступлением в кислую ванну расход кислоты значительно сокращается.

Состав прядильного раствора. Изменение аппаратного оформления процесса при щелочном способе по сравнению с водным обуславливает необходимость изменения состава прядильного раствора и условий подготовки его к формированию. Для формирования по щелочному способу применяют прядильные растворы такой же вязкости, как и при получении вискозного волокна (50—80 сек.). Следовательно, вязкость прядильного раствора, применяемого для формирования волокна по щелочному способу, в 10—12 раз ниже, чем при формировании по водному способу. Поэтому при формировании по щелочному способу концентрация целлюлозы в прядильном растворе должна быть понижена. При формировании шелка концентрация целлюлозы составляет 6—7 %, при получении штапельного волокна она может быть повышена до 8 %.

Аппаратурное оформление процесса. Формование медно-аммиачного волокна по щелочному способу проводится на тех же пря-

тильных машинах, что и формование вискозного волокна. Наиболее целесообразно применять центрифугальные машины или машины непрерывного процесса формования и отделки.

3. ОТДЕЛКА МЕДНО-АММИАЧНОГО ВОЛОКНА

Отделка медно-аммиачного волокна принципиально несложна. В процессе отделки волокна необходимо: а) отмыть кислоту и соли, удержанные волокном из кислой ванны, б) полностью удалить медь с волокна, в) провести замасливание и сушку волокна.

При формовании волокна по щелочному способу отделка волокна сравнительно простая. Волокно, выходящее из кислой ванны, обрабатывается разбавленной серной кислотой (концентрация 5—8 г/л) для окончательного удаления меди с волокна. Затем волокно тщательно промывается теплой водой для отмывки от кислоты, замасливается или обрабатывается раствором мыла и сушится. Отделка волокна осуществляется в куличах, на роликах или цилиндрах машины непрерывного процесса. Сушка волокна проводится так же, как сушка вискозного волокна.

Отделка медно-аммиачного волокна (шелка и штапельного волокна), полученного по водному способу, осложняется тем, что после отделки и сушки получается жесткое волокно с частично склеенными нитями.

Несмотря на то, что исследованию причин получения жесткого и склеенного медно-аммиачного волокна после первого цикла отделки и сушки посвящен ряд работ, эти причины до настоящего времени не вполне выяснены. Предполагают, что причиной склеивания волокна является наличие в нем низкомолекулярных полисахаридов, находящихся в качестве примесей в исходной целлюлозе или образовавшихся при частичной деструкции целлюлозы на различных стадиях технологического процесса.

Для устранения указанного недостатка высушенное волокно подвергается повторному, несколько сокращенному циклу отделочных операций, затем отжимается и снова сушится. После повторной обработки и пропускания волокна на тянущих машинах получается мягкое и рассыпчатое волокно. По-видимому, при этих обработках (промывка теплой водой, обработка мылом) происходит растворение низкомолекулярных полисахаридов, склеивающих отдельные волокна. Введение повторного цикла отделочных операций и дополнительной сушки усложняет отделку волокна и увеличивает расход реагентов и пара. Устранение повторной обработки и упрощение отделки медно-аммиачного волокна, полученного по водному способу, имеют большое значение для дальнейшей рационализации этого процесса.

Интересно отметить, что при сушке резаного штапельного волокна при сравнительно невысокой температуре (не выше 65—75°) необходимость повторной отделки волокна отпадает. После пропускания его через трепальную машину в этом случае получается достаточно рассыпчатое и мягкое волокно.

При получении медно-аммиачного шелка по водному способу, с приемом волокна в центрифугу (при добавлении в прядильную воду небольшого количества щелочи), повторная отделка излишня, так как волокно получается мягким после первого цикла отделочных операций и сушки.

На некоторых заводах штапельного волокна повторная отделка не проводится, и получение мягкого волокна достигается механическим растрепыванием склеенных волокон путем многократного пропускания жгута через тянущие машины. Однако этот метод устранения жесткости волокна не вполне рационален.

Отделка штапельного волокна проводится по той же схеме, что и отделка медно-аммиачного шелка. По аппаратурному оформлению этот процесс в основном не отличается от отделки вискозного штапельного волокна. Волокно может отделяться в жгуте или в резаном виде.

Выделение целлюлозы из ее молекулярного соединения с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2$ производится последовательной обработкой штапельного волокна, выходящего из воронки, растворами серной кислоты в нескольких барках проходного аппарата. В первой барке целесообразно применять кислоту более низкой концентрации (5—10 г/л). В этой барке удаляется с волокна основное количество меди, и отработанная ванна поступает на регенерацию. В последующих барках (обработка волокна кислотой проводится обычно в 4—5 барках) концентрация кислоты повышается до 40—45 г/л. Из этих барок кислота противотоком подается в предыдущие барки аппарата. Концентрация кислоты в ванне непрерывно понижается, а содержание в ней сернокислой меди соответственно увеличивается. Жгут, выходящий из барки, перед поступлением в следующую барку отжимается между валами для удаления избытка жидкости, увлекаемой волокном.

Регенерированное волокно тщательно промывается в нескольких барках водой, затем обрабатывается мылом, отжимается и сушится. Общее число барок в агрегате при отделке волокна в жгуте доходит до 20—24.

4. РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕДИ И АММИАКА

Полнота регенерации меди и аммиака — один из решающих факторов, определяющих экономичность производства медно-аммиачного волокна. Основное значение имеет полнота регенерации меди. При правильно организованном производстве необходимо регенерировать не менее 92—94% меди и не менее 70% аммиака от общего количества, затрачиваемого при приготовлении прядильного раствора. Условия проведения процессов регенерации при водном и щелочном способе формования различны, так как содержание меди и аммиака в отдельных ваннах, применяемых при формовании, существенно различается в зависимости от способа формования (водный или щелочной способ) и от вида волокна (шелк или штапельное волокно).

Регенерация меди

В табл. 71 приведены примерные данные о выделении меди на отдельных стадиях технологического процесса при производстве медно-аммиачного шелка и штапельного волокна по водному способу.

Таблица 71

Выделение меди по стадиям технологического процесса
при производстве медно-аммиачного волокна по водному способу*
(на 1000 кг волокна)

Ванна	Концентрация меди в растворе в г/л	Соединение, в виде которого выделяется медь	Количество выделенной меди	
			в кг	в % от общего количества в прядильном растворе
Производство медно-аммиачного шелка**				
Первая прядильная (вода)	0,2	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	80—120	20—30
Вторая прядильная (кислота)	12—15	CuSO_4	240—280	60—70
Первая отделочная (кислота)	6—7	CuSO_4	20—30	5—7
В отходах	—	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2, \text{CuSO}_4$	20—30	5—7
Производство медно-аммиачного штапельного волокна***				
Первая прядильная (вода)	0,2—0,3	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2$	100—110	30—35
Вторая прядильная (вода)				
Первая отделочная (кислота)	15—20	CuSO_4	175—210	50—60
В отходах	—	$\text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2$	20—30	5—10

Регенерация меди может осуществляться по различным схемам. Целесообразность применения той или иной схемы определяется стоимостью реагентов, электроэнергии и пара, аппаратным оформлением процесса, концентрацией меди и аммиака в отдельных ваннах. Ниже приведены некоторые схемы регенерации меди.

При водном способе формования должна быть осуществлена регенерация меди из прядильной воды и из кислой ванны.

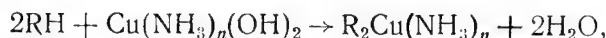
В прядильной воде концентрация меди очень невысока (0,2—0,3 г/л). Наиболее целесообразно для полного выделения меди из таких разбавленных растворов проводить фильтрацию вытекающей из воронки прядильной воды через иониты. Сущность метода заклю-

* В расчете на металлическую медь.

** Общее количество меди в прядильном растворе 400 кг на 1000 кг шелка.

*** Общее количество меди в прядильном растворе 350 кг на 1000 кг волокна.

чается в пропускании раствора через фильтр, заполненный материалами, способными связывать медь. В качестве поглотителей применяются иониты. Эти поглотители содержат активный атом водорода, который обменивается на металл и, в частности, на медный комплекс по следующей схеме:



где R — комплекс, играющий роль аниона.

Эта реакция протекает количественно, причем связывание меди или другого металла может быть осуществлено из разбавленных слабокислых или слабощелочных растворов. Предельное количество меди, улавливаемое на фильтре, составляет 5—10% от веса ионита. Фильтрация прядильной воды продолжается до полного насыщения ионита, т. е. до тех пор, пока весь водород в ионите не будет замещен на медь. Этот момент устанавливается по «проскоку» меди, т. е. по появлению в воде, вытекающей из фильтра, следов меди. После того как ионит насыщен медью, производится его регенерация. С этой целью через фильтр пропускают 10%-ный раствор H_2SO_4 , который реагирует со связанной медью по схеме:



и переводит ее в раствор.

Получаемый после регенерации концентрированный кислый раствор $CuSO_4$ соединяется с кислым раствором $CuSO_4$, подаваемым из второй прядильной ванны, и используется для выделения меди в виде $Cu(OH)_2$ или основной соли меди. Содержание меди в кислом растворе, стекающем с ионитов, составляет 30—40 г/л, считая на металлическую медь. Концентрация кислоты 5—8 г/л.

Для осаждения гидроокиси меди из кислой ванны раствор $CuSO_4$ в разбавленной серной кислоте обрабатывается разбавленным раствором едкого натра или соды.

Осаждение гидроокиси или основной соли меди из кислого раствора сернокислой меди происходит почти количественно. Для улавливания следов меди, остающихся в растворе после высаживания, раствор пропускают через иониты.

Выделение меди из кислых растворов может проводиться также и электролизом. Для экономичного проведения этого процесса желательно, по возможности, повысить концентрацию сернокислой меди в кислой ванне. Обычно на электролиз поступает раствор, содержащий свыше 15—20 г/л меди (считая на металлическую медь). После регенерации в растворе остается меньше 0,03% меди. Кислота, отделенная от меди, снова поступает на отделку волокна. Регенерация меди путем электролиза имеет преимущества и недостатки по сравнению с выделением меди из кислого раствора в виде гидроокиси меди.

Основными преимуществами этого метода являются следующие:

1) медь выделяется в чистом виде; электролитическая медь может быть использована для получения чистой сернокислой меди или для других целей;

2) примеси органических веществ (низкомолекулярные фракции полисахаридов), находящиеся в отработанной кислоте, не влияют на условия выделения и на чистоту получаемой меди.

Недостатками этого метода регенерации являются:

1) невозможность непосредственного использования получаемого продукта в производстве медно-аммиачного волокна;

2) необходимость получения отработанных прядильных ванн с высокой концентрацией меди (выше 15—20 г/л).

Регенерация меди из кислых растворов методом электролиза целесообразна при низкой стоимости электроэнергии и высокой концентрации сернокислой меди в кислой ванне. Этот метод осуществлен на ряде заводов медно-аммиачного волокна.

Для обеспечения максимально возможной регенерации меди необходимо проводить регенерацию ее также из отходов волокна (рвань), образующихся при формировании волокна, и из прядильного раствора, попадающего в отходы при смене фильтровальных материалов. С этой целью отходы обрабатывают разбавленной кислотой из первой отделочной ванны, и затем раствор, обогащенный сернокислой медью, и раствор из второй прядильной ванны направляют на регенерацию. При такой системе регенерации количество регенерированной меди достигает до 95—97% от общего количества меди, затраченной при растворении целлюлозы.

Следовательно, при формировании волокна по водному способу наиболее целесообразно осуществлять регенерацию меди по следующей схеме:

а) из прядильной ванны — пропускание раствора через иониты;

б) из кислой прядильной ванны — электролиз или осаждение в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

в) из первой отделочной ванны — осаждение в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или основной соли;

г) из отходов прядильного раствора и отходов волокна (рвань) — выделение меди кислотой в виде CuSO_4 и затем такая же обработка, как для п. «б» или «в».

Регенерация аммиака

Полная регенерация аммиака представляет существенные затруднения ввиду его высокой летучести. При рациональной схеме регенерируется 70—80% от общего количества затрачиваемого аммиака. Возможно более полная регенерация аммиака имеет большое значение и для уменьшения вредности производства. Допустимая концентрация аммиака в сточных водах — не выше 10 мг/л, а в воздухе — не более 0,02 мг/л.

Регенерация аммиака осуществляется на следующих стадиях технологического процесса:

а) при частичном удалении аммиака из прядильного раствора под вакуумом;

б) из прядильной воды (при водном способе формования) или из щелочной ванны (при щелочном способе формования).

Регенерация аммиака из прядильного раствора может быть осуществлена различными способами*, из которых наибольший практический интерес представляет улавливание аммиака из газовой воздушной смеси охлажденной водой.

Из прядильного раствора отсасывается 20—35% от общего количества аммиака, израсходованного при приготовлении прядильного раствора. В газовой воздушной смеси, отсасываемой из прядильных баков, содержится 55% аммиака (по объему). Улавливание аммиака из этой смеси водой производится в адсорберах. В газовой воздушной смеси, выходящей из адсорбера, должно содержаться меньше 1% аммиака. При непрерывном охлаждении до 8—10° воды, применяемой для поглощения аммиака, после адсорбции удастся получить 25%-ный раствор аммиака, который затем используется для растворения молекулярного соединения целлюлозы и купри-аммингидрата.

При формовании волокна по водному способу основное количество аммиака (до 50—70% от общего количества) содержится в прядильной воде, вытекающей из воронки. Выделение аммиака из прядильной воды осуществляется отгонкой аммиака при повышенной температуре.

Регенерация аммиака из воды значительно затрудняется низкой его концентрацией (0,5—1 г/л) и большим объемом воды, которая должна быть нагрета до кипения при удалении аммиака из раствора, и следовательно, большим расходом пара на подогрев жидкости. Расход пара может быть значительно уменьшен при отгонке аммиака в многокорпусном вакуум-выпарном аппарате. При нагревании в вакуум-выпарных аппаратах испаряется смесь аммиака и паров воды. При конденсации этой смеси получается 8—10%-ный раствор аммиака, из которого последующей ректификацией можно получить 25%-ный раствор. Наиболее целесообразно нагревать прядильную воду, предварительно очищенную от меди пропусканием через ионит. При этой схеме устраняется возможность выпадения гидроокиси или окиси меди в трубках теплообменника вакуум-выпарных аппаратов. Нагретая вода, отделенная от аммиака, направляется снова на формование волокна.

5. КАЧЕСТВО МЕДНО-АММИАЧНОГО ВОЛОКНА

Медно-аммиачный шелк имеет в основном те же показатели, что и другой вид гидратцеллюлозного волокна, получаемого по мокрому способу, — вискозное волокно.

Как правило, медно-аммиачный шелк, получаемый по двухванному способу, имеет меньшее удлинение (10—16%), чем вискозный шелк, получаемый по однованному способу.

* Подробнее см. А. Б. П а к ш в е р, Технология медно-аммиачного волокна, Гизлегпром, 1947, стр. 205.

Медно-аммиачные волокна, получаемые по водному и щелочному способам, несколько различаются между собой по свойствам. Основные отличия заключаются в следующем:

1. Волокно, получаемое по водному способу с сильной вытяжкой, имеет более высокий номер элементарного волокна (особенно при получении медно-аммиачного шелка), чем волокно, получаемое по щелочному способу. Как правило, медно-аммиачный шелк, получаемый по водному способу, имеет номер элементарного волокна 6000—8000.

2. Структура волокна, получаемого по водному способу, более равномерна, чем волокна, получаемого по щелочному способу. В этом волокне отсутствует «ориентационная оболочка», вследствие чего при одних и тех же условиях окрашивания это волокно приобретает более глубокую окраску. Полученное волокно имеет круглый срез.

3. Так как формование волокна по водному способу проводится из высоковязких растворов целлюлозы с более высокой степенью полимеризации, то понижение прочности получаемого волокна в мокром состоянии не превышает 50%, в то время как медно-аммиачное волокно, получаемое по щелочному методу, так же как и вискозное волокно, теряет в мокром состоянии до 60% разрывной прочности.

Области применения медно-аммиачного волокна те же, что и вискозного волокна. Тонковолокнистый медно-аммиачный шелк с большим успехом используется в трикотажной промышленности, в частности для изготовления дамских чулок.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 197—211.
2. А. Б. Пакшвер и Ю. Сутормин, ЖПХ, 14, 222 (1941).
3. I. Wichert, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 260—278.

Глава XVI

ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Промышленное производство ацетатного волокна получает в последние годы все более широкое развитие. Ряд специфических свойств ацетатного волокна обуславливает целесообразность и перспективность его применения при изготовлении разнообразных изделий как для широкого потребления, так и для технических целей.

Производство ацетатного волокна в значительных масштабах возможно только при наличии широкой сырьевой базы для получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида — основных реагентов, необходимых для производства ацетилцеллюлозы. Современная химическая промышленность органического синтеза располагает экономичными методами получения синтетической уксусной кислоты исходя из ацетилена или этилена (через этиловый спирт и уксусный альдегид) и уксусного ангидрида. В Советском Союзе разработаны новые методы получения этих реагентов — из ацетона (через кетен), что увеличивает сырьевые ресурсы для производства ацетилцеллюлозы.

Масштабы производства ацетатного волокна определяются в основном следующими факторами:

- 1) стоимостью и доступностью уксусной кислоты и уксусного ангидрида, являющихся наряду с целлюлозой основными видами сырья для производства ацетилцеллюлозы;
- 2) полнотой регенерации отходов (в частности, разбавленной уксусной кислоты) в производстве ацетилцеллюлозы;
- 3) полнотой регенерации органических растворителей в производстве ацетатного волокна.

При успешном решении указанных задач стоимость ацетилцеллюлозы и получаемого из нее ацетатного волокна значительно снижается. Стоимость ацетатного волокна не должна превышать стоимости вискозного волокна более чем на 10—20%. Учитывая ряд качественных преимуществ ацетатного волокна, безвредность производства и относительную простоту технологического процесса, можно сделать вывод, что производство ацетатного волокна имеет широкую перспективу дальнейшего развития.

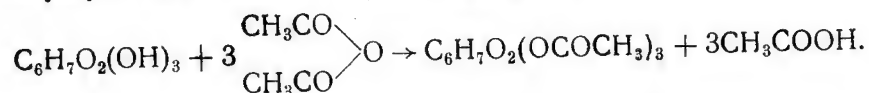
Исходным сырьем для получения ацетатного волокна является ацетилцеллюлоза. Производство ацетилцеллюлозы может быть организовано на одной площадке с заводом ацетатного шелка, однако такое кооперирование не обязательно, так как ацетилцеллюлоза является вполне транспортабельным продуктом.

Технологический процесс производства ацетатного волокна и качество получаемого волокна в значительной степени определяются условиями получения и свойствами ацетилцеллюлозы. Поэтому ниже приводятся краткие данные об основных стадиях технологического процесса производства ацетилцеллюлозы и о влиянии отдельных параметров процесса на свойства получаемой ацетилцеллюлозы и на условия ее дальнейшей переработки*. Более подробное изложение теоретических основ процесса получения ацетилцеллюлозы дано в другой книге [1].

ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Процесс получения ацетилцеллюлозы — сложного эфира целлюлозы и уксусной кислоты — имеет ряд особенностей. Наиболее важные из них следующие:

1. В отличие от продуктов ацетилирования низкомолекулярных спиртов, ацетилцеллюлоза получается при действии на целлюлозу не уксусной кислоты, а уксусного ангидрида:



2. Реакция ацетилирования целлюлозы, так же как и другие реакции этерификации целлюлозы ангидридами кислот, не является равновесной и обратимой.

Частичное омыление образующегося эфира целлюлозы, происходящее, например, при нитрации целлюлозы и создающее возможность регулирования степени этерификации получаемого эфира целлюлозы изменением состава нитрующей смеси, не имеет места при этерификации уксусным ангидридом. Поэтому нельзя регулировать степень этерификации получаемой ацетилцеллюлозы в процессе ацетилирования изменением состава ацетилирующей смеси. В результате ацетилирования получается триацетилцеллюлоза или (при недостаточном количестве уксусного ангидрида в ацетилирующей смеси) смесь триацетилцеллюлозы и низкоацетилированной целлюлозы. Для получения растворимой в ацетоне ацетилцеллюлозы, содержащей некоторое количество свободных гидроксильных групп (например, продукта с $\gamma=250$), необходимо проводить частичное омыление триацетилцеллюлозы.

3. Получение триацетилцеллюлозы может быть осуществлено только в присутствии катализаторов. Характер применяемых ката-

* Подробное описание технологии производства ацетилцеллюлозы см. специальные монографии [2].

лизаторов оказывает существенное влияние на скорость процесса этерификации и термостабильность получаемой ацетилцеллюлозы.

4. Ацелирование целлюлозы всегда начинается в гетерогенной среде, а заканчивается в гомогенной среде (ацетилцеллюлоза растворяется в ацелирующей смеси) или в гетерогенной среде.

В зависимости от состава получаемой ацетилцеллюлозы (полностью этерифицированная целлюлоза или частично омыленная ацетилцеллюлоза) условия проведения технологического процесса и его аппаратное оформление значительно изменяются.

При получении в качестве конечного продукта реакции полностью этерифицированного продукта — триацетилцеллюлозы (так называемого первичного ацетата) — путем ацелирования в гетерогенной среде технологический процесс состоит из следующих основных операций: 1) активация целлюлозы, 2) ацелирование, 3) промывка, 4) отгонка разбавителя, 5) промывка, 6) отжим, 7) сушка.

При получении частично омыленной ацетилцеллюлозы (так называемой вторичной ацетилцеллюлозы) технологический процесс усложняется и состоит из следующих стадий: 1) активация целлюлозы, 2) ацелирование, 3) частичное омыление (созревание), 4) высаживание, 5) промывка, 6) стабилизация, 7) отжим, 8) сушка и измельчение.

При получении триацетилцеллюлозы методом ацелирования в гомогенной среде из общего цикла операций исключается процесс частичного омыления.

Большое значение при этом методе имеет регенерация уксусной кислоты из ее водных растворов после высаживания ацетилцеллюлозы из раствора.

Остановимся вкратце на основных стадиях технологического процесса.

1. АКТИВАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сущность активации заключается в набухании целлюлозы, в результате чего облегчается и ускоряется диффузия компонентов ацелирующей смеси внутрь волокна. Ацелирование целлюлозы может быть осуществлено и без предварительной активации, однако получение при этом вполне равномерного, хорошо растворимого продукта затруднено. Поэтому при получении ацетилцеллюлозы для производства ацетатного шелка, когда полная растворимость ацетилцеллюлозы и хорошая фильтруемость прядильных растворов являются обязательными условиями ее нормальной переработки в волокно, необходима предварительная активация целлюлозы. Для активации могут быть применены различные реагенты, из которых наибольшее практическое значение имеет ледяная уксусная кислота.

Для активации целлюлозу обрабатывают ледяной уксусной кислотой (50—100% от веса целлюлозы) при перемешивании в течение 3—4 час. при 20°. Затем целлюлоза поступает на ацелирование.

2. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В качестве исходного сырья при получении высококачественной ацетилцеллюлозы обычно применяют хлопковую целлюлозу (получаемую из хлопкового пуха). Возможно получение высококачественной ацетилцеллюлозы из облагороженной древесной целлюлозы.

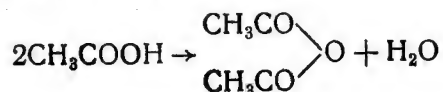
В нашей стране, располагающей большими ресурсами не только древесины, но и хлопка, более целесообразно применять для получения ацетилцеллюлозы хорошо отваренную и отбеленную хлопковую целлюлозу, получаемую из хлопкового пуха высокой зрелости. Качество исходного целлюлозного материала имеет важнейшее значение для получения равномерной ацетилцеллюлозы, растворы которой должны обладать хорошей фильтруемостью и высокой прозрачностью.

Ацетилирующая смесь, применяемая для получения ацетилцеллюлозы, всегда состоит из трех компонентов: а) этерифицирующего агента, б) катализатора, в) растворителя образующейся триацетилцеллюлозы или разбавителя (не растворитель).

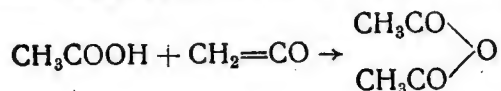
Этерифицирующим агентом, применяемым для ацетилирования, является уксусный ангидрид.

В настоящее время уксусный ангидрид получается из уксусной кислоты двумя методами:

а) дегидратацией уксусной кислоты над катализатором (триэтилфосфат) при высокой температуре (600—700°):



б) взаимодействием уксусной кислоты с кетеном:



Следовательно, исходным сырьем для получения уксусного ангидрида является то же сырье, что и для получения уксусной кислоты.

В качестве катализаторов процесса ацетилирования предложены различные вещества, из которых наибольшее практическое значение имеют серная и хлорная кислоты.

Серная кислота — наиболее доступный и широко применяемый катализатор процесса ацетилирования. Она применяется преимущественно при ацетилировании в гомогенной среде. Количество серной кислоты, применяемой при ацетилировании, составляет 1—15% от веса целлюлозы. Существенный недостаток применения серной кислоты — образование в процессе этерификации небольшого количества сернокислых эфиров целлюлозы:



Эти эфиры малоустойчивы и легко омыляются; выделяющаяся при этом серная кислота может вызывать постепенное разложение ацетилцеллюлозы.

Для устранения указанного недостатка необходимо возможно более полное разложение сернокислых эфиров и удаление свободной серной кислоты, прочно удерживаемой волокном. С этой целью обычно проводят специальный процесс стабилизации ацетилцеллюлозы.

В отличие от серной кислоты, хлорная кислота, применяемая в качестве катализатора, не образует эфиров с целлюлозой. Хлорная кислота — один из наиболее активных катализаторов процесса ацетилирования целлюлозы. При ацетилировании применяют 0,5—2% хлорной кислоты от веса целлюлозы. Однако хлорную кислоту нельзя применять при ацетилировании в гомогенной среде, когда в качестве растворителя применяется уксусная кислота. В этих условиях в присутствии хлорной кислоты происходит, как показали Роговин и Иоффе [3], постепенное загустевание раствора и образование студня. При ацетилировании в гомогенной среде в присутствии метилхлорида как растворителя этот недостаток устраняется. Однако ацетилирование с очень небольшим количеством катализатора, как это имеет место при применении хлорной кислоты, не всегда обеспечивает получение достаточно равномерного продукта.

Характер третьего компонента ацетилирующей смеси определяется условиями проведения процесса этерификации. Если ацетилирование заканчивается в гетерогенной среде, то третьим компонентом ацетилирующей смеси должно быть вещество, не растворяющее ни исходную целлюлозу, ни получаемую триацетилцеллюлозу и не реагирующее с другими компонентами ацетилирующей смеси. При промышленном производстве ацетилцеллюлозы к веществу, применяемому в качестве третьего компонента ацетилирующей смеси, предъявляются дополнительные требования в отношении его доступности, возможно меньшей токсичности и простоты регенерации.

При ацетилировании в гетерогенной среде обычно применяют в качестве разбавителя бензол, толуол [4] или CCl_4 . При ацетилировании в гомогенной среде третий компонент, вводимый в состав ацетилирующей смеси, должен растворять образующуюся триацетилцеллюлозу. Наибольшее применение для этой цели получили уксусная кислота и хлорированные углеводороды, в частности метилхлорид.

При ацетилировании в гетерогенной среде отпадает необходимость высаживания ацетилцеллюлозы из раствора; упрощается также регенерация компонентов ацетилирующей смеси по окончании ацетилирования. Однако применение этого способа целесообразно только в тех случаях, когда конечным продуктом реакции, используемым для получения волокна, пленок или пластических масс, является триацетилцеллюлоза. Если для переработки необходимо применять частично омыленную ацетилцеллюлозу, то ацети-

лирование в гетерогенной среде нецелесообразно. Провести равномерно частичное омыление ацетилцеллюлозы в гетерогенной среде затруднительно. Ацетилировать целлюлозу в гетерогенной среде, а затем растворять триацетат в уксусной кислоте и проводить частичное омыление в растворе нецелесообразно. При производстве ацетатного волокна этот метод используется в отдельных случаях при получении волокна из триацетилцеллюлозы.

Ацетилирование в гетерогенной среде проводится в следующих условиях:

1. Состав ацетилирующей смеси: уксусный ангидрид — 60 %, бензол, толуол или CCl_4 — 40 % (от веса смеси), катализатор — хлорная кислота — 1 % (от веса целлюлозы). При ацетилировании в гетерогенной среде в качестве катализатора применяют хлорную кислоту, так как при этерификации в присутствии серной кислоты омыление образующихся сернокислых эфиров в препарате триацетилцеллюлозы, незначительно набухающей в воде, представляет значительные затруднения.

2. Модуль ванны при ацетилировании 25—30, т. е. значительно больше, чем при ацетилировании в гомогенной среде.

3. Время ацетилирования 1,5—2 часа, т. е. в 2—3 раза меньше, чем при ацетилировании в гомогенной среде.

4. Температура ацетилирования 25—35°. Выдерживание необходимой температуры процесса при этерификации в гетерогенной среде значительно проще, чем в гомогенной, что объясняется применением значительно больших модулей ванны.

5. Ацетилирование производится в вертикальном аппарате с мешалкой или во вращающихся барабанах.

По окончании ацетилирования продукт несколько раз промывается разбавителем для удаления уксусного ангидрида, удержанного волокном, а затем разбавитель отгоняется с водяным паром. Так как разбавители с водой не смешиваются, то их разделение производится отстаиванием. Полученную триацетилцеллюлозу промывают несколько раз водой, отжимают на центрифуге и высушивают.

До настоящего времени основное количество ацетилцеллюлозы получают этерификацией в гомогенной среде. Это объясняется тем, что для производства ацетатного шелка, используемого для изготовления изделий широкого потребления, а также для получения пластических масс применяется частично омыленная ацетилцеллюлоза с $\gamma = 240 \div 260$.

Ассортимент доступных растворителей, которые можно использовать для приготовления прядильного раствора из частично омыленной ацетилцеллюлозы, шире, чем для получения растворов триацетилцеллюлозы. Для производства пластических масс вторичная ацетилцеллюлоза применяется потому, что при изготовлении изделий из этого материала можно использовать более широкий ассортимент пластификаторов, чем при переработке триацетилцеллюлозы.

Так как растворимая ацетилцеллюлоза с $\gamma=240 \div 260$ может быть получена только частичным омылением триацетилцеллюлозы, то по окончании ацетилирования проводят частичное омыление триацетилцеллюлозы в гомогенной среде. Поэтому в тех случаях, когда для переработки применяют вторичную ацетилцеллюлозу, этерификацию целлюлозы проводят в гомогенной среде. Ацетилирование в гомогенной среде применяют в ряде случаев и при получении в качестве конечного продукта триацетилцеллюлозы. Для растворения образующейся триацетилцеллюлозы в состав ацетилирующей смеси вводят растворители. В производственных условиях в качестве растворителей применяют метиленхлорид или уксусную кислоту.

Применение в качестве компонента ацетилирующей смеси хлорированных углеводов (дихлорэтан) было впервые предложено советскими исследователями [5].

В дальнейшем этот способ был применен в промышленных условиях в Германии, причем вместо дихлорэтана был использован метиленхлорид.

Применение метиленхлорида вместо уксусной кислоты в качестве компонента ацетилирующей смеси имеет следующие преимущества:

1. В метиленхлориде содержится менее 1 % воды, в то время как концентрированная уксусная кислота, используемая в качестве растворителя, содержит 2—3 % воды. Следовательно, расход уксусного ангидрида на связывание воды, вводимой с растворителем в ацетилирующую смесь, при применении метиленхлорида уменьшается примерно на 0,2—0,3 кг/кг получаемой ацетилцеллюлозы.

2. Метиленхлорид кипит при 42°. Значительный подъем температуры в процессе ацетилирования — выше температуры кипения метиленхлорида (при нормальном давлении) — не может иметь места. Наличие метиленхлорида в ацетилирующей смеси дает возможность автоматически регулировать температуру ацетилирования и благодаря этому осуществлять этерификацию больших партий целлюлозы. При ацетилировании в присутствии метиленхлорида размер партии можно увеличить до 1000—2000 кг целлюлозы.

3. Регенерация метиленхлорида из смеси после ацетилирования и частичного омыления проще, чем регенерация уксусной кислоты. При нагревании смеси выше температуры кипения метиленхлорида происходит его испарение. Пары метиленхлорида проходят через холодильник, конденсируются, и метиленхлорид снова используется в производстве.

Необходимо, однако, отметить, что и при применении метиленхлорида в ацетилирующей смеси всегда находится некоторое количество уксусной кислоты, применяемой для предварительной активации целлюлозы и образующейся при ацетилировании в результате взаимодействия целлюлозы с уксусным ангидридом.

Ацетилцеллюлоза, вырабатываемая в Советском Союзе для производства ацетатного шелка, получается этерификацией в гомогенной среде при применении в ацетилирующей смеси метиленхлорида как растворителя.

Основные параметры процесса ацетилирования целлюлозы в гомогенной среде

Характерной особенностью ацетилирования в гомогенной среде является проведение процесса при гораздо меньшем модуле ванны, чем при ацетилировании в гетерогенной среде. Модуль ванны при ацетилировании в гомогенной среде составляет 7,5—10. Это объясняется тем, что после окончания частичного омыления ацетилцеллюлозу высаживают из раствора водой. В качестве отхода получают разбавленную уксусную кислоту, которую передают на регенерацию. Чем больше модуль ванны, тем больше количество получаемой разбавленной уксусной кислоты и тем сложнее осуществить ее регенерацию.

Проведение ацетилирования при небольшом модуле обуславливает высокую концентрацию ацетилцеллюлозы в растворе и, соответственно, высокую вязкость раствора, что затрудняет равномерное перемешивание массы в процессе этерификации.

Состав ацетилирующей смеси. Так как после ацетилирования производится частичное омыление триацетилцеллюлозы в присутствии небольших количеств воды, то весь уксусный ангидрид, который остается в смеси по окончании ацетилирования, должен быть гидратирован и переведен в уксусную кислоту. Поэтому наличие значительного избытка уксусного ангидрида в смеси нецелесообразно и приводит к повышенному его расходу. Количество уксусного ангидрида, входящего в состав ацетилирующей смеси, должно лишь незначительно (на 10—20%) превышать количество, теоретически необходимое для ацетилирования целлюлозы и связывания воды, находящейся в целлюлозном материале и в уксусной кислоте. Обычно в ацетилирующей смеси содержится 300% ангидрида, 400—600% растворителя и 6—12% серной кислоты (от веса целлюлозы). При ацетилировании в присутствии метилхлорида количество серной кислоты уменьшается до 1—2% от веса целлюлозы.

Время ацетилирования. Продолжительность ацетилирования составляет 4—8 час. Большая длительность процесса ацетилирования в гомогенной среде по сравнению с продолжительностью ацетилирования в гетерогенной среде объясняется меньшим модулем ванны и необходимостью длительного перемешивания вязкой массы для получения ацетилцеллюлозы, полностью растворимой в ацетилирующей смеси.

Сокращение продолжительности ацетилирования достигается тщательным проведением предварительной активации целлюлозного материала и изменением условий проведения процесса этерификации.

В последнее время предложен метод быстрого ацетилирования целлюлозы при повышенных температурах в присутствии в качестве катализатора мочевины и сульфата аммония. При температуре ацетилирования 98—100° процесс этерификации заканчивается за 10—15 мин. [6]. Однако, как показали последующие работы [7], такое

повышение температуры и применение бинарной смеси катализаторов не являются необходимыми. При повышении температур ацетилирования до $80-85^{\circ}$ и снижении количества H_2SO_4 в ацетилирующей смеси до 0,2—0,25 % (или применении в качестве катализатора 0,5 % сульфата анилина) время ацетилирования может быть снижено до 30—40 мин. Осуществление процесса этерификации в течение такого сравнительно непродолжительного времени создает предпосылки для разработки непрерывного процесса ацетилирования целлюлозы (если удастся при таком интенсифицированном процессе обеспечить получение ацетилцеллюлозы требуемого молекулярного веса и однородности).

Температура ацетилирования. При применении серной или хлорной кислоты в качестве катализатора температура ацетилирования обычно не превышает $40-45^{\circ}$. Чем больше количество катализатора, тем ниже должна быть конечная температура ацетилирования во избежание сильной деструкции ацетилцеллюлозы.

Количество тепла, выделяющегося при ацетилировании целлюлозы, определяется: а) выделением тепла при этерификации целлюлозы, б) выделением тепла в результате взаимодействия уксусного ангидрида с водой, находящейся в целлюлозном материале и в уксусной кислоте, и в) переходом механической энергии (при перемешивании) в тепловую.

Во избежание значительного повышения температуры интенсивно охлаждают аппарат, в котором проводится ацетилирование, и соответственно снижают скорость процесса.

При осуществлении быстрого метода ацетилирования температура ацетилирования, как уже указывалось выше, повышается до $80-85^{\circ}$. В этом случае для предупреждения значительной деструкции целлюлозы соответственно снижают количество катализатора.

Размер партии целлюлозы. Размер партии при ацетилировании определяется в основном условиями отвода тепла, выделяющегося при ацетилировании, и возможностью регулирования температуры при этом процессе. При применении в качестве растворителя уксусной кислоты регулирование температуры более затруднительно, и поэтому одновременно ацетируют не более 150—200 кг целлюлозы. При применении метилхлорида это ограничение отпадает, и размер партии, как уже указывалось, увеличивается до 1000—2000 кг целлюлозы.

На одном из заводов в Германии партия загружаемого при ацетилировании хлопкового пуха составляла 3200—3500 кг. Ацетилирующая смесь содержала 300 % уксусного ангидрида и 400 % метилхлорида или дихлорэтана (от веса целлюлозы). Объем ацетилятора, применяемого для ацетилирования указанного количества целлюлозы, — 25—40 м³ [8].

Чем больше величина партии целлюлозы, тем выше однородность получаемой ацетилцеллюлозы, что имеет важное значение при переработке ее в волокно.

Аппаратурное оформление процесса

Ацетилирование целлюлозы в гомогенной среде производится в ацетиляторах — аппаратах, по конструкции аналогичных вакуум-ксантатсмесителям. Так как в начальной стадии процесса масса имеет большую вязкость, перемешивание ее возможно только при наличии в аппарате коленчатых валов или мощных мешалок. Для обеспечения интенсивного охлаждения применяют аппарат с рубашкой, в которой циркулирует рассол с температурой минус 5—10°. В ряде случаев для увеличения поверхности охлаждения создают циркулирующую смесь (особенно смесь уксусной и серной кислот) является сильно корродирующей средой, аппарат для ацетилирования изготавливают из специальных сортов кислотоупорной стали или внутреннюю часть аппарата выкладывают фосфористой бронзой.

Иногда в ацетиляторе проводят и последующие стадии технологического процесса — омыление и высаживание. В этом случае объем аппарата соответственно увеличивают.

3. ЧАСТИЧНОЕ ОМЫЛЕНИЕ ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Полученную триацетилцеллюлозу подвергают частичному омылению. Омыление сложных эфиров вообще и уксуснокислых эфиров целлюлозы в частности может быть осуществлено в присутствии кислот или щелочей как катализаторов. Так как на омыление поступает раствор ацетилцеллюлозы в уксусной кислоте или в смеси уксусной кислоты и метиленхлорида, этот процесс, естественно, проводится в присутствии кислого катализатора (серная кислота). Для омыления триацетилцеллюлозы по схеме



необходимо присутствие в смеси небольшого количества воды. Поэтому по окончании ацетилирования к раствору добавляют воду (или разбавленную уксусную кислоту) с тем, чтобы концентрация уксусной кислоты в смеси при омылении составляла 90—95%. В таком растворе и проводится омыление триацетилцеллюлозы.

Основные параметры процесса частичного омыления

Основными параметрами, определяющими процесс частичного омыления ацетилцеллюлозы (называемый также созреванием) и свойства получаемого продукта, являются: 1) состав омыляющей смеси, 2) время, 3) температура.

Состав омыляющей смеси. Содержание воды в смеси оказывает большое влияние на проведение процесса омыления. Чем больше количество воды в смеси, тем быстрее, но менее равномерно, протекает процесс.

Чем менее равномерно проведено омыление, тем выше вязкость концентрированных растворов при одной и той же степени полиме-

ризации ацетилцеллюлозы. Поэтому при получении ацетилцеллюлозы для производства ацетатного шелка необходимо проводить омыление возможно более равномерно и не повышать содержание воды в омыляющей смеси больше чем до 10% (от веса смеси).

На скорость омыления влияет количество катализатора в смеси. В присутствии небольшого количества воды сернокислые эфиры целлюлозы не образуются; наоборот, в этих условиях имеет место частичное омыление неустойчивых сернокислых эфиров. Поэтому повышение количества серной кислоты при омылении более допустимо, чем при ацетилировании. Обычно омыление проводят в присутствии 15% H_2SO_4 (от веса исходной целлюлозы). Если ацетилирование проводилось с меньшим количеством серной кислоты, то в омыляющую смесь вводят дополнительное количество кислоты.

Время и температура омыления. При прочих равных условиях продолжительность процесса омыления зависит от степени этерификации получаемой вторичной ацетилцеллюлозы. Определение степени этерификации ацетилцеллюлозы, находящейся в растворе, требует длительного времени. Поэтому для характеристики степени этерификации применяют косвенный метод, основанный на изменении устойчивости растворов ацетилцеллюлозы в уксусной кислоте или в смеси уксусной кислоты и метиленхлорида к действию реагентов, в частности воды, при изменении степени этерификации ацетилцеллюлозы. С понижением степени этерификации увеличивается число свободных гидроксильных групп в макромолекуле ацетилцеллюлозы, которые гидратируются водой. Соответственно увеличивается количество воды, которое необходимо добавить для того, чтобы началось высаживание ацетилцеллюлозы из раствора. Между значениями γ и водным числом (число миллилитров воды, которую надо добавить к 0,5 г раствора ацетилцеллюлозы в омыляющей смеси, разбавленного 4,5 мл ледяной уксусной кислоты, для того, чтобы началось высаживание) существует непосредственная зависимость. Поэтому определение водного числа используется для характеристики изменения γ ацетилцеллюлозы в процессе омыления. При получении продукта с $\gamma=250$ время омыления при 30—35° составляет 20—24 часа, а при повышении температуры до 40—45° уменьшается до 12—14 час.

Аппаратурное оформление процесса

Омыление ацетилцеллюлозы проводится в баках с мешалкой и с двойными стенками, что позволяет регулировать температуру процесса. Иногда омыление проводится в том же аппарате, в котором проводится ацетилирование, благодаря чему устраняется необходимость передачи растворов ацетилцеллюлозы из одного аппарата в другой. Однако при этом снижается производительность наиболее дорогого аппарата — ацетилятора.

4. ВЫСАЖИВАНИЕ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

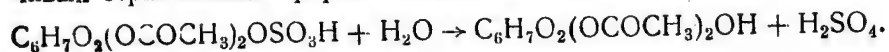
По окончании омыления ацетилцеллюлозы ее высаживают из раствора. При наличии в ацетилирующей, а затем в омыляющей

смеси метилхлорида его перед высаживанием отгоняют из раствора, предварительно нейтрализовав находящуюся в растворе серную кислоту.

Высаживание ацетилцеллюлозы из раствора в уксусной кислоте обычно проводится прибавлением воды или разбавленной (10%-ной) уксусной кислоты. При высаживании получается в качестве отхода разбавленная (35%-ная) уксусная кислота. Количество этой кислоты составляет около 12—15 кг/кг ацетилцеллюлозы. Эта кислота должна быть полностью регенерирована в виде 98—99%-ной уксусной кислоты. Регенерация уксусной кислоты осуществляется экстракцией ее из водного раствора различными реагентами. Наиболее часто для этой цели применяют уксусноэтиловый эфир (этилацетат).

Большое значение при высаживании ацетилцеллюлозы имеет количество добавляемой воды, определяющее концентрацию уксусной кислоты после высаживания. Растворимость ацетилцеллюлозы одной и той же степени этерификации зависит от степени полимеризации. Поэтому, в зависимости от концентрации уксусной кислоты, после высаживания может быть проведено полное выделение ацетилцеллюлозы из раствора независимо от ее молекулярного веса или же некоторое количество наиболее низкомолекулярных фракций может остаться в растворе. При концентрации уксусной кислоты после высаживания 25—30% ацетилцеллюлоза полностью высаживается из раствора. В этих условиях выход ацетилцеллюлозы повышается, однако одновременно увеличивается содержание в ней низкомолекулярных фракций, что нежелательно при получении ацетилцеллюлозы, используемой для производства волокна. При повышении концентрации уксусной кислоты в растворе после высаживания, т. е. при уменьшении количества воды или разбавленной уксусной кислоты, прибавляемой при высаживании, выход ацетилцеллюлозы несколько понижается (на 5—10%), но одновременно увеличивается микрооднородность ацетилцеллюлозы и уменьшается содержание в ней низкомолекулярных продуктов деструкции. При получении ацетилцеллюлозы, используемой для производства волокна, концентрацию уксусной кислоты при высаживании повышают до 35—38%.

Высаженная ацетилцеллюлоза тщательно промывается для удаления удержанной уксусной кислоты. При применении противоточной промывки число промывок горячей и холодной водой доходит до 15—20. Если целлюлоза ацетилировалась в присутствии повышенных количеств серной кислоты (15% от веса целлюлозы), то для повышения термоустойчивости ацетилцеллюлозы проводят ее стабилизацию. Этот процесс заключается в обработке ацетилцеллюлозы 0,1—0,2%-ным раствором серной кислоты при 80—90° в течение 1—2 час. Благодаря каталитическому действию небольших количеств кислоты при этой обработке происходит разложение неустойчивых сернокислых эфиров целлюлозы по схеме:



Выделяющаяся серная кислота удаляется при промывке. По окончании промывки ацетилцеллюлоза отжимается на центрифуге и сушится, а иногда и измельчается.

5. ТРЕБОВАНИЯ К АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ, ПРИМЕНЯЕМОЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Основными показателями, характеризующими пригодность ацетилцеллюлозы для производства искусственного волокна, являются: а) степень полимеризации, б) содержание низкомолекулярных фракций, в) степень этерификации, г) свойства концентрированных растворов — фильтруемость, прозрачность, прядомость, д) термоустойчивость, е) кислотность, ж) зольность.

Степень полимеризации и содержание низкомолекулярных фракций. Средняя степень полимеризации ацетилцеллюлозы, применяемой для получения волокна, составляет 350—400. Применение ацетилцеллюлозы более низкой степени полимеризации нецелесообразно из-за понижения механических свойств получаемого волокна.

При повышении степени полимеризации целлюлозы с 250 до 370—400 повышается прочность волокна и особенно заметно увеличивается устойчивость к истиранию и многократным деформациям [9]. Дальнейшее повышение степени полимеризации не приводит к дополнительному улучшению свойств волокна [10].

Для характеристики качества ацетилцеллюлозы, так же как и других высокомолекулярных соединений, важно не только среднее значение степени полимеризации, но и содержание низкомолекулярных фракций со степенью полимеризации меньше 150. Эти фракции, которые по аналогии с гемицеллюлозами можно назвать гемиацетилцеллюлозами, значительно ухудшают качество ацетилцеллюлозы, снижают прядомость получаемых растворов (особенно при формировании волокна при высоких скоростях) и механические свойства получаемых волокон. Количественное определение содержания этих фракций может быть проведено так же, как и определение гемицеллюлоз. Метод определения основан на изменении растворимости полимера при изменении степени полимеризации.

Для определения содержания гемиацетилцеллюлоз предложено [11] проводить фракционное растворение ацетилцеллюлозы при 20° в 45—50%-ном водном растворе уксусной кислоты или в водном ацетоне (содержание ацетона 50—55%). В этих бинарных смесях растворимы препараты вторичной ацетилцеллюлозы со степенью полимеризации меньше 150. Содержание этих фракций в ацетилцеллюлозе, применяемой для получения волокна, не должно превышать 4—5%.

Степень этерификации. Для получения волокна может применяться как триацетилцеллюлоза с $\gamma=290 \div 300$ (содержание связанной уксусной кислоты 61,5—62,5%), так и частично омыленная ацетонорастворимая ацетилцеллюлоза с $\gamma=240 \div 260$ (содержание связанной уксусной кислоты 53,5—56%).

Обычно применяемыми методами определения степени ацетилирования целлюлозы можно установить только средние значения γ . Однако среднее значение γ не характеризует химическую однородность ацетилцеллюлозы, в частности распределение ацетильных и гидроксильных групп в макромолекуле. Для выяснения положения ацетильных групп в элементарных звеньях макромолекулы частично омыленной триацетилцеллюлозы (замещение водорода в первичных или вторичных гидроксильных группах) существуют специальные методы, применяемые при научных исследованиях [1]. Эти методы сравнительно сложны и не могут пока получить практического применения в производственной практике.

Косвенную характеристику химической однородности препаратов частично омыленной триацетилцеллюлозы дает сопоставление вязкости разбавленных (0,25 %-ных) и концентрированных прядильных (20—22 %-ных) растворов ацетилцеллюлозы. Чем выше вязкость концентрированных растворов при одной и той же вязкости разбавленных растворов или, наоборот, чем ниже вязкость разбавленных растворов при одной и той же вязкости концентрированных растворов, тем больше степень структурирования концентрированных растворов и тем меньше однородность ацетилцеллюлозы по химическому составу. Поэтому параллельное определение вязкости разбавленных и концентрированных растворов ацетилцеллюлозы является практически важным методом характеристики ее качества.

Фильтруемость, прозрачность, прядомость раствора. Свойства получаемых концентрированных растворов ацетилцеллюлозы являются одним из важнейших технологических показателей, определяющих пригодность ацетилцеллюлозы для получения из нее волокна. Наибольшее значение имеют фильтруемость и прядомость растворов. Так же как для других прядильных растворов, хорошая фильтруемость растворов ацетилцеллюлозы — необходимое условие их нормальной переработки. Фильтруемость растворов определяется в основном полнотой растворения ацетилцеллюлозы в применяемых растворителях, в частности в ацетоне. Наличие высоко- или низкоэтерифицированных продуктов, а также высокомолекулярных фракций, не полностью растворимых, а только набухающих (гелики) в ацетоне, и непроацетилированных волокон значительно ухудшает фильтрацию концентрированных растворов и их переработку. Методы определения фильтруемости ацетилцеллюлозных прядильных растворов в лабораторных условиях, аналогичные методам, применяемым для вязкозных растворов, до настоящего времени не разработаны, хотя это определение имеет большое технологическое значение.

Некоторой характеристикой фильтруемости растворов может являться их прозрачность. Прозрачность определяется при помощи фотоэлемента, а для ацетилцеллюлозы, применяемой в производстве волокна, — по специальной методике. Сущность этого метода заключается в определении высоты (в см) столба 10 %-ного раствора исследуемой ацетилцеллюлозы в ацетоне, при котором еще видно темное пятно на дне цилиндра.

Чем выше прозрачность раствора целлюлозы, тем меньше количество нерастворимых примесей и тем лучше, как правило, фильтруемость раствора. Прозрачность раствора зависит от условий активации и качества исходной целлюлозы (ее реакционной способности), равномерности ацетилирования и омыления. Прозрачность 10%-ного ацетонового раствора ацетилцеллюлозы, определенная на фотометре, должна составлять 90—92%, по методу столбам жидкости — не ниже 15—20 см. Методы определения прозрачности растворов ацетилцеллюлозы, так же как и ряд других методов характеристики качества ацетилцеллюлозы, до настоящего времени не вполне стандартизированы и нуждаются в уточнении.

Прядомость концентрированных растворов, т. е. их способность вытягиваться в длинную тонкую нить, также имеет большое технологическое значение. Этот показатель, характеризующий, по существу, эластические свойства раствора, должен иметь особенно существенное значение при получении шелка с высоким номером элементарного волокна при высоких скоростях формования по сухому методу. Методы характеристики прядомости концентрированных растворов полимеров и, в частности, ацетилцеллюлозы в органических растворителях до настоящего времени не разработаны. Однако можно отметить, что эластичность раствора, а следовательно, и его прядомость тем выше, чем меньше содержание низкомолекулярных фракций в препарате ацетилцеллюлозы и чем меньше степень структурирования раствора.

Термоустойчивость. Важным показателем качества ацетилцеллюлозы является устойчивость ее к действию повышенных температур. При повышении температуры увеличивается скорость разложения малоустойчивых эфиров, особенно сернокислых эфиров целлюлозы, которые содержатся в качестве примесей в ацетилцеллюлозе. Серная кислота, выделяющаяся при омылении этих эфиров, при повышенной температуре вызывает частичное омыление ацетилцеллюлозы и постепенное ее разложение (дегидратацию), что характеризуется потемнением препарата. Для характеристики термоустойчивости ацетилцеллюлозы определяют температуру, при которой начинается изменение цвета (потемнение) ацетилцеллюлозы. Чем выше эта температура, тем меньше серной кислоты или лабильных примесей в препарате ацетилцеллюлозы. Хотя в производстве ацетатного волокна действие высоких температур не имеет места, однако термоустойчивость ацетилцеллюлозы является важным показателем ее качества. Чем меньше устойчивость к действию повышенных температур, тем меньше устойчивость ацетилцеллюлозы и ацетатного волокна к длительному хранению и тем больше возможность частичного разложения ацетилцеллюлозы при сушке, а получаемых текстильных изделий — при глажении.

Термоустойчивость ацетилцеллюлозы, применяемой для получения ацетатного шелка, должна быть не ниже 208—210°, т. е. при постепенном нагревании ацетилцеллюлозы до этой температуры ее окраска не должна изменяться.

Кислотность. Содержание свободной кислоты в ацетилцеллюлозе имеет значение при ее переработке, в частности в отношении коррозии аппаратов и трубопроводов в химическом цехе завода ацетатного шелка. Наличие свободной кислоты в препаратах объясняется в основном тем, что уксусная кислота, удержанная ацетилцеллюлозой при ее высаживании из раствора, не полностью удаляется при промывке. В ацетилцеллюлозе, применяемой для получения волокна, должно содержаться не более 0,03% свободной кислоты. Более высокая кислотность, не влияя на свойства растворов и условия переработки ацетилцеллюлозы, увеличивает опасность коррозии аппаратуры.

Зольность. Наличие солей и гидроокисей щелочно-земельных металлов, в частности гидроокиси кальция, значительно повышает вязкость концентрированных растворов ацетилцеллюлозы в ацетоне. В препаратах ацетилцеллюлозы всегда содержится некоторое количество гидроокиси кальция, так как для сокращения времени ацетилцеллюлозу промывают не дистиллированной, а умягченной водой. Ацетилцеллюлоза, используемая для получения прядильных растворов, должна содержать не более 0,20—0,25% золы, причем содержание кальциевых солей, считая на СаО, должно быть ниже 0,15%.

Ниже суммированы основные требования к ацетилцеллюлозе, применяемой для производства ацетатного шелка:

Степень полимеризации	300—400
Удельная вязкость 0,25%-ного раствора в ацетоне . .	0,5—0,6
Содержание низкомолекулярных фракций (растворимых в 55%-ном водном растворе ацетона)	Не более 4—5%
Степень этерификации (значение γ)	210—260
Ацетильное число (% связанной уксусной кислоты) . .	53,5—55,5
Вязкость 2,3%-ного раствора в смеси ацетона и спирта (85 : 15)	Не выше 800 сек. (по падению шарика)
Прозрачность 10%-ного раствора в ацетоне	Не ниже 15 см
Термостабильность	Начало потемнения образца выше 208—210°
Кислотность	Не более 0,03%
Зольность	• • 0,25%
в том числе содержание СаО	• • 0,15%

Задача дальнейших исследований — разработка дополнительных методов характеристики качества ацетилцеллюлозы, более однозначно характеризующих ее пригодность для производства ацетатного волокна.

ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Основными стадиями технологического процесса производства ацетатного волокна являются: а) приготовление прядильного раствора, б) формование волокна, в) текстильная обработка — кручение, замасливание, сортировка и упаковка волокна.

Специальные операции отделки и промывки волокна, имеющие место при получении искусственных волокон по мокрому способу, при производстве ацетатного волокна по сухому способу не применяются.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА

Для формования волокна применяются концентрированные растворы ацетилцеллюлозы в органических растворителях.

Состав растворителей, применяемых для приготовления прядильного раствора, различен при производстве волокна из триацетилцеллюлозы и из вторичной ацетилцеллюлозы.

При производстве триацетатного шелка в качестве растворителя применяется метиленхлорид или смесь метиленхлорида со спиртом (90:10), а при получении волокна из вторичной ацетилцеллюлозы — смесь ацетона и спирта (85:15) или ацетона с водой (90:10). Так как в исходной ацетилцеллюлозе, а также в растворителях содержится небольшое количество воды, то практически смесь растворителей, применяемых для растворения ацетилцеллюлозы с $\gamma=240 \div 260$, имеет следующий состав: ацетона 80—82 %, спирта 12—15 %, воды 3—4 %.

Применение ацетона в качестве растворителя достаточно обосновано.

В ацетоне растворяется ацетилцеллюлоза с $\gamma=240 \div 265$ (содержание связанной уксусной кислоты 53,5—56 %). Необходимо, однако, отметить, что растворимость ацетилцеллюлозы в ацетоне зависит не только от степени этерификации, но и от степени полимеризации, а также от равномерности распределения ацетильных групп в макромолекулах и звеньях макромолекул. Поэтому в отдельных случаях в ацетоне полностью растворяются препараты ацетилцеллюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты 57 %.

Для получения прядильных растворов вторичных ацетатов могут быть использованы в качестве растворителей и другие реагенты, в частности этилацетат. Однако применение этого растворителя, который растворяет частично омыленную ацетилцеллюлозу только с $\gamma=240 \div 250$, менее целесообразно в экономическом и технологическом отношении.

Применение для растворения ацетилцеллюлозы не одного ацетона, а бинарной смеси его со спиртом имеет определенные технологические преимущества, заключающиеся в более низкой вязкости получаемых концентрированных растворов и более равномерном формовании волокна.

Образующаяся при испарении ацетона из такого раствора нить, содержащая еще некоторое количество спирта, сохраняет пластичность в течение более длительного времени, чем при формовании из ацетонового раствора, что обеспечивает возможность ее вытягивания в процессе формования. Второй компонент, добавляемый в небольших количествах к ацетону, должен иметь более высокую температуру кипения, чем ацетон, и вызывать набухание получаемого волокна.

Состав прядильного раствора зависит от условий формования. При формировании волокна по мокрому способу применяют растворы с меньшей вязкостью и более низкой концентрацией ацетилцеллюлозы. В табл. 72 приведены данные о составе прядильных растворов ацетилцеллюлозы, применяемых для формования волокна.

Таблица 72

**Состав прядильных растворов, применяемых для формования
ацетатного волокна**

Полимер	Растворители	Метод формования	Концентрация ацетилцеллюлозы	Вязкость раствора в сек.
Триацетилцеллюлоза	Метиленхлорид и спирт	{ Сухой способ Мокрый .	18—20 7—10	300—500 60—80
Вторичная ацетилцеллюлоза	Ацетон и спирт	Сухой .	20—24	400—800

Прядильные растворы ацетилцеллюлозы вполне устойчивы. При выдерживании раствора даже в течение длительного времени не происходит изменения химического состава ацетилцеллюлозы (частичное омыление) и физико-химических свойств растворов. Это обстоятельство определяет технологическое и аппаратное оформление процесса растворения ацетилцеллюлозы и подготовки растворов к формованию. В отличие от условий приготовления прядильных вискозных или медно-аммиачных растворов, растворение ацетилцеллюлозы осуществляют при нормальной или даже повышенной температуре, а фильтрацию обычно проводят при повышенной температуре.

Растворение ацетилцеллюлозы производится обычно в вертикальных растворителях с планетарными мешалками (рис. 128).

Размер партии ацетилцеллюлозы при растворении принципиально не ограничивается (так как получаемый прядильный раствор вполне устойчив и может перерабатываться в течение длительного времени), и поэтому смешивание нескольких партий прядильного раствора не является необходимым. Однако в большинстве случаев для повышения равномерности получаемых растворов желательно смешивать отдельные партии.

Обычно в растворитель загружают 1000—1500 кг ацетилцеллюлозы, и следовательно, объем получаемого прядильного раствора составляет 4500—6000 л. Время растворения 14—24 час. Для ускорения растворения при приготовлении прядильного раствора целесообразно применять растиратели.

Использование растирателей при приготовлении прядильного раствора, а также повышение интенсивности перемешивания в процессе растворения (применение аппаратов с большим числом лопастей и противобил) дают возможность сократить продолжительность растворения до 6—8 час. Время растворения существенно сокра-

щается также при применении растворителя, предварительно нагретого до $40-45^{\circ}$. Для этого целесообразно вначале загружать растворитель, а затем — постепенно — измельченную ацетилцеллюлозу. В результате интенсивного перемешивания температура раствора к концу процесса растворения повышается до $45-50^{\circ}$

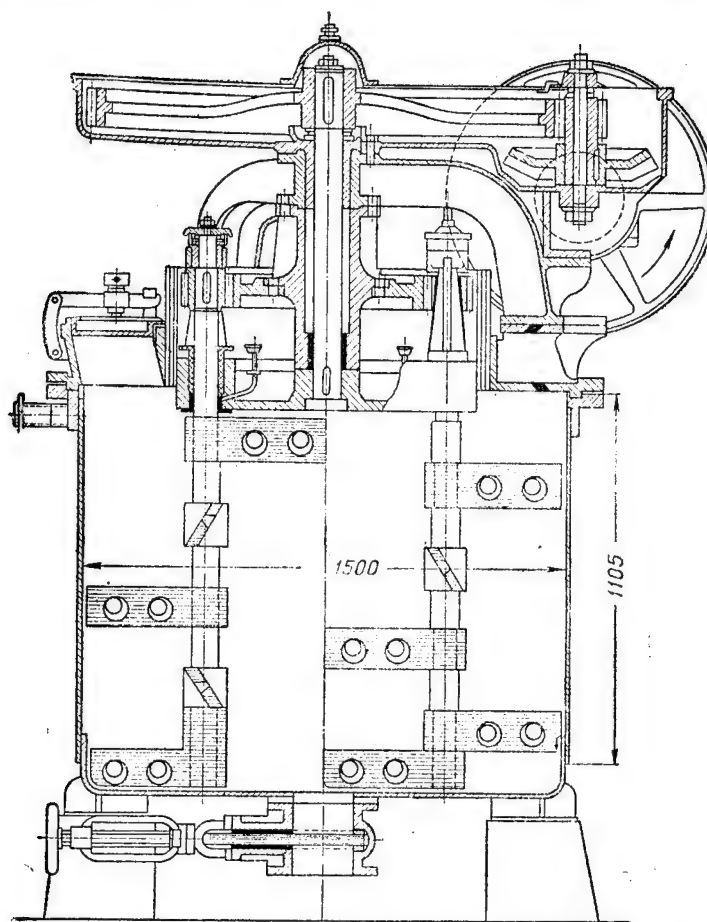


Рис. 128. Аппарат (растворитель) для получения прядильных ацетилцеллюлозных растворов

(даже в тех случаях, когда процесс начинают при нормальной температуре).

Для ускорения фильтрации раствор подогревают до $40-45^{\circ}$. С этой целью раствор перед поступлением на фильтр пропускают через трубчатые подогреватели, обогреваемые горячей водой. При повышении температуры прядильного раствора с 20 до 40° вязкость его снижается в $3-4$ раза, что значительно облегчает фильтрацию.

Скорость фильтрации прядильного раствора составляет обычно 15—30 л/м² в час.

Фильтрация ацетилцеллюлозного прядильного раствора, так же как и других прядильных растворов, проводится на рамных фильтр-прессах. Обычно применяют три последовательные фильтрации. Так как прядильный ацетилцеллюлозный раствор обладает повышенной вязкостью, его фильтруют под давлением 6—12 ат. Подача раствора на фильтрацию осуществляется насосами, а подача раствора к насосу — инертным газом или сжатым воздухом. Общий вид цеха фильтрации прядильных растворов приведен на рис. 129.



Рис. 129. Цех фильтрации прядильных растворов

На некоторых заводах ацетатного шелка прядильный раствор фильтруют не через плотную ткань, а через марлю и 2—3 слоя целлюлозы (в виде пористых листов), на второй фильтрации дополнительно прокладывают слой ваты (в виде холста).

Для уменьшения потерь ацетилцеллюлозы при смене фильтровальных материалов фильтрпресс перед сменой этих материалов промывают растворителем (ацетон). Раствор ацетилцеллюлозы собирается в специальный бак и затем подается в смеситель.

Удаление воздуха из раствора осуществляется выдерживанием подогретого раствора при 30—35° при нормальном давлении, а не под вакуумом, во избежание частичного испарения ацетона. Поэтому время, необходимое для удаления пузырьков воздуха, составляет 40—50 час.

При приготовлении прядильного раствора ацетилцеллюлозы в органических растворителях большое значение имеет осуществление необходимых противопожарных мероприятий для устранения возможности воспламенения горючих органических растворителей от возникновения искры в помещении. С этой целью зазем-

ляют аппаратуру, применяют электромоторы закрытого типа и лампы для освещения с герметичной арматурой. В цехе имеется дренажная система, обеспечивающая автоматическую подачу воды из трубопровода при увеличении температуры в цехе выше определенного предела.

2. ФОРМОВАНИЕ АЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Для формования волокна может быть использована как триацетилцеллюлоза, так и частично омыленная ацетилцеллюлоза. При формовании ацетатного волокна никаких химических процессов не происходит. Получаемое волокно по составу идентично с исходной ацетилцеллюлозой.

Формование ацетатного волокна из растворов триацетилцеллюлозы или вторичного ацетата целлюлозы может осуществляться по сухому или мокрому способу. Так как ацетилцеллюлоза термопластична, принципиально не исключена возможность формования волокна и из расплава. Предварительным условием осуществления этого прогрессивного способа является получение высокостабильного ацетата целлюлозы, температура плавления которого выше температуры его разложения.

В последнее время в литературе появились данные о формовании волокон из расплава триацетилцеллюлозы или вторичной ацетилцеллюлозы [12]. Для устранения возможности термической деструкции и разложения необходимо, чтобы ацетилцеллюлоза в виде тонкого порошка находилась при высокой температуре в течение очень непродолжительного времени (несколько секунд), а в полимере полностью отсутствовала свободная уксусная кислота, которая может ускорить разложение ацетилцеллюлозы при высокой температуре. При выполнении этих условий формование волокна из расплава можно проводить при 290—300°.

Дальнейшая разработка метода получения ацетатного волокна из расплава может привести к значительному упрощению и рационализации производства этого волокна.

Формование триацетатного волокна

В последние годы производство триацетатного волокна получает все более широкое развитие. До 1953—1954 гг. это волокно вырабатывалось в небольших количествах по несовершенному и неперспективному методу формования. Основными причинами, которые препятствовали значительному развитию производства этого волокна, являлись:

- а) пониженная гидрофильность триацетатного волокна по сравнению с волокном из вторичной ацетилцеллюлозы;
- б) применение менее доступных растворителей;
- в) несовершенный и значительно менее экономичный способ формования по сравнению с формованием волокна из вторичного ацетата целлюлозы.

В настоящее время положение существенно изменилось. Опыт использования для изготовления разнообразных изделий широкого

потребления синтетических волокон, сорбирующих значительно меньше влаги, чем триацетатный шелк, показывает, что пониженная гидрофильность триацетатного волокна по сравнению с диацетатным не может являться препятствием для широкого его использования. Метиленхлорид, являющийся основным типом растворителя для триацетилцеллюлозы, в настоящее время достаточно доступен и вырабатывается в промышленных условиях в больших количествах. Однако применявшийся ранее метод формования триацетатного волокна по мокрому способу является мало рациональным и неэкономичным.

При формовании триацетатного шелка по мокрому способу в качестве прядильной ванны применялся метиловый спирт. Использовать воду в качестве коагулирующего реагента нельзя, так как метиленхлорид с водой не смешивается. Скорость формования 30—35 м/мин. Характерной особенностью формования триацетатного шелка по этому способу является проведение процесса при низких температурах (температура прядильной ванны минус 20—30°). Такая низкая температура применяется для уменьшения потерь метилового спирта и метиленхлорида, обладающих высокой упругостью пара. Концентрация метиленхлорида в прядильной ванне не должна превышать 10—12%. Ванна, содержащая указанное количество метиленхлорида, поступает на регенерацию (отгоняется метиленхлорид), а затем снова используется для работы.

Этот метод формования имеет ряд серьезных недостатков, основными из которых являются:

- а) большое количество ванны (доходящее до 120—130 кг/кг волокна), находящееся в обороте, что приводит к значительным потерям растворителей в результате испарения;
- б) большой расход холода на охлаждение прядильной ванны;
- в) тяжелые условия труда (заправка нити при температуре —20°);
- г) работа с метиловым спиртом, который удерживается нитью и затем постепенно испаряется, что повышает вредность работы и увеличивает потери растворителя;
- д) низкие скорости формования, не превышающие 30—40 м/мин;
- е) низкая концентрация ацетилцеллюлозы в растворе (7—10%).

Однако такой метод формования не является единственно возможным. Как показали З. А. Роговин и Ю. Д. Сушкова, метиловый спирт, применяемый в качестве осадительной ванны, может быть заменен этиленгликолем, при применении которого формование волокна проводится при нормальной температуре. Одновременно значительно упрощается регенерация отработанной прядильной ванны.

Формование триацетатного волокна может проводиться и по сухому способу из 20%-ных растворов триацетилцеллюлозы в смеси метиленхлорида и спирта [13]. Сухой способ формования триацетатного шелка имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с мокрым способом и, по-видимому, в дальнейшем будет основным методом получения этого волокна.

Производство триацетатного волокна по сравнению с производством волокна из вторичной ацетилцеллюлозы имеет ряд серьезных технико-экономических преимуществ. Основные из этих преимуществ:

а) упрощение процесса получения ацетилцеллюлозы; исключается операция омыления и созревания триацетилцеллюлозы, и общая продолжительность технологического процесса сокращается более чем в 2 раза;

б) увеличение выхода и снижение стоимости ацетилцеллюлозы; выход триацетилцеллюлозы составляет 175—180% от веса исходной целлюлозы, в то время как при получении частично омыленной вторичной ацетилцеллюлозы (с $\gamma=250$) выход не превышает 160%; соответственно уменьшается удельный расход уксусного ангидрида на производство ацетилцеллюлозы;

в) более высокое качество триацетатного волокна.

Указанные обстоятельства и обусловили значительное расширение производства триацетатного волокна. В 1955 г. в литературе появились сообщения об организации промышленного производства триацетатного волокна в Англии (волокно курплета) и в США (волокно арнель).

Триацетат целлюлозы, используемый для получения волокна курплета, получается ацелированием целлюлозы в гетерогенной среде (ацелирование хлопковой или облагороженной древесной целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии бензола или четыреххлористого углерода) или этерификацией в гомогенной среде. Данных об условиях получения этого волокна, кроме приведенного выше указания о формовании по сухому способу, не имеется, однако указывается, что обязательным условием получения высококачественного волокна является проведение процесса термообработки волокна или получаемых из него изделий, аналогично тому, как это имеет место при получении термопластичных синтетических карбоцепных волокон.

Термообработка волокна арнель производится перегретым водяным паром при температуре 220—240° в течение 50—60 сек. [14]. Можно прогревать волокно и в других условиях, например действием инфракрасных лучей, горячего воздуха и т. д. В результате этой обработки значительно повышается степень кристалличности волокна, увеличивается устойчивость его к сминанию и снижается усадка [15]. Волокно курплета прогревается при 180°. Выбор оптимальных условий прогрева волокна (температура, продолжительность) имеет существенное значение для получения волокон с требуемыми свойствами. Неправильное проведение процесса термообработки может привести к деградации волокна и тем самым к снижению его механических свойств.

Триацетатное волокно, подвергнутое термообработке в указанных выше условиях, характеризуется следующими показателями:

1. Механические свойства этого волокна не отличаются от аналогичных свойств волокна из вторичной ацетилцеллюлозы (кроме меньшей потери прочности триацетатного волокна в мокром со-

стоянии). Разрывная длина в сухом состоянии 11—12 км, в мокром — 9—10 км; удлинение в сухом состоянии 25 %, в мокром — 38 %.

2. Удельный вес волокна — 1,28, т. е. на 3—5 % ниже, чем волокна из вторичного ацетата.

3. Волокно обладает высокой термостойкостью. Так, например, после прогрева в течение 30 сек. при 290° диацетатный шелк усаживается на 33 %, шелк арнель, не подвергнутый термообработке, — на 7 %, а шелк, предварительно прогретый при 220°, — на 0,2 % [14]. После прогрева при 150° в течение 20 дней и последующего определения прочности при нормальной температуре волокно нейлон потеряло в прочности 80 %, хлопок — 65 %, а волокно арнель — всего 30 % [14].

В результате термообработки повышается температура размягчения получаемых изделий. Если изделия из волокна арнель, не подвергнутые термообработке, начинают размягчаться при 180°, то изделия, подвергнутые термообработке в указанных выше условиях, не деформируются при нагревании до 240—250°.

4. Прогретое триацетатное волокно обладает очень высокой светостойкостью, почти не уступающей светостойкости полиакрилонитрильного волокна, которое из всех известных природных и химических волокон наиболее устойчиво к действию света. Так, например, после облучения солнечным светом в течение 200 час. в одном из южных штатов США (Флорида) волокно нейлон потеряло в прочности 95 %, волокно из вторичного ацетата и хлопковое волокно — 50 %, а волокно арнель и полиакрилонитрильное волокно — всего 5 % [14].

5. Устойчивость триацетатного волокна к действию микроорганизмов значительно выше, чем диацетатного волокна, а тем более хлопка и вискозного волокна.

6. Волокно обладает высокой устойчивостью к стирке и не усаживается при обработке его при 100° (стабильность формы изделия при стирке и крашении).

7. Гигроскопичность волокна 3,2 %, т. е. на 40—50 % меньше, чем волокна из вторичного ацетата [16]. В результате кристаллизации волокна при прогреве гигроскопичность его дополнительно снижается.

Один из основных недостатков триацетатного волокна, как и вообще ацетатного волокна, — низкая устойчивость к истиранию.

Триацетатное волокно (в чистом виде или в смеси с другими волокнами, в частности с хлопком и шерстью [16]) применяется для изготовления детской одежды, платьев, спортивных и мужских рубашек, а также для технических целей.

По-видимому, в дальнейшем триацетатное волокно получит еще более широкое применение и удельный вес его в общем производстве ацетилцеллюлозного волокна будет непрерывно увеличиваться.

Формование триацетатного волокна из растворов в метиленхлориде не исчерпывает возможностей дальнейшей рационализации производства этого волокна.

Принципиально возможно дальнейшее упрощение методов получения триацетатного волокна использованием для формования растворов триацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси, получаемых непосредственно после завершения процесса ацетилирования в гомогенной среде. При реализации этого метода отпадают все операции, связанные с приготовлением прядильного раствора, а также с расходом для этой цели растворителя (метиленхлорид или ацетон).

Возможность формования волокна из растворов ацетилцеллюлозы в концентрированной уксусной кислоте по мокрому способу была показана в работах ряда исследователей [17]. В качестве прядильной ванны применялся раствор, содержащий 15—25 % уксусной кислоты и 20—25 % ацетата натрия, а также ряд других композиций. Более целесообразно использовать в качестве прядильной ванны этиленгликоль или другие высококипящие спирты. Применение для этерификации в гомогенной среде других составов ацетилирующей смеси, в частности замена уксусной кислоты метиленхлоридом, расширяет возможность формования волокна непосредственно из растворов триацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси как по сухому, так и по мокрому способу. Дальнейшая разработка метода формования ацетатного волокна, в первую очередь штапельного, из растворов ацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси может привести к получению результатов, обеспечивающих возможность коренной реконструкции производства этого волокна.

Формование шелка из растворов вторичного ацетата

Формование диацетатного волокна может быть осуществлено как по мокрому, так и по сухому способу. При формовании по мокрому способу в качестве прядильной ванны применяют разбавленный водный раствор ацетона или солей. В производственных условиях это волокно всегда формуют по сухому способу. Применение мокрого способа формования ацетатного волокна может представить практический интерес только в том случае, если будет показано, что по этому методу формование волокна протекает более равномерно и приводит к получению волокна с более высокими механическими свойствами. Таких данных в настоящее время не имеется.

При формовании волокна по сухому способу основными параметрами, определяющими условия проведения процесса формования и свойства получаемого волокна, являются: а) скорость формования, б) высота прядильной шахты, в) концентрация паров растворителя в шахте, г) температура воздуха в шахте, д) общий и элементарный номер волокна, е) состав прядильного раствора.

Скорость формования. Основной фактор, который ограничивает возможность повышения скорости формования по мокрому способу (гидравлическое сопротивление ванны), не имеет значения при формовании волокна по сухому способу. Скорость формования определяется в основном временем, необходимым для испарения

растворителя в шахте прядильной машины. Чем выше упругость паров растворителя, чем выше температура в шахте и концентрация ацетилцеллюлозы в растворе, чем больше высота шахты и чем выше номер элементарного волокна, тем больше может быть скорость формования. При повышении скорости необходимо, однако, обеспечить достаточно равномерные условия формования волокна, в частности сохранение волокна в шахте в пластическом состоянии. Скорость формования ацетатного шелка 250—300 *м/мин*.

За последние годы на некоторых заводах скорость формования ацетатного шелка увеличена до 600—700 *м/мин* путем увеличения высоты шахты и повышения номера элементарного волокна.

Осуществление этого мероприятия имеет большое значение для дальнейшего усовершенствования производства ацетатного волокна.

Одним из основных условий, обеспечивающих возможность повышения скорости формования, является наличие высококачественной ацетилцеллюлозы, содержащей минимальное количество низкомолекулярных фракций.

Высота прядильной шахты. Существенное влияние на условия и скорость формования волокна оказывает высота прядильной шахты. Чем больше высота шахты, тем больше, при прочих равных условиях, время формования волокна и тем ниже может быть температура формования (при одной и той же скорости) или тем выше может быть скорость формования. Высота прядильной шахты составляет обычно 3—3,5 *м*. Иногда высоту шахты увеличивают до 5—6 *м*. Однако, несмотря на существенные преимущества (возможность повышения скорости и равномерности формования), увеличение высоты шахты не вполне целесообразно, так как при этом увеличивается высота прядильной машины и, следовательно, прядильного цеха. Одновременно усложняется обслуживание машины.

При высоте шахты в 3,5 *м* общее расстояние от фильеры до бобины составляет 4—4,2 *м*. На прядильной машине могут быть установлены групповые шахты (в каждой из них расположено несколько фильер) или индивидуальные шахты. Применение индивидуальных шахт обеспечивает более удобную заправку нити и равномерное формование каждой отдельной нити, но усложняет конструкцию машины.

Нить, выходящая из шахты, принимается на бобину (рис. 130). На некоторых заводах, вырабатывающих ацетатный шелк, нить принимается на колпачное веретено, вращающееся со скоростью 8000—8500 об/мин. В этом случае с прядильной машины снимается подкрученное волокно (10—20 витков на метр), что облегчает последующую крутку волокна в результате уменьшения числа обрывов элементарных волокон.

Концентрация паров растворителя в шахте. Концентрация паров растворителя в прядильной шахте оказывает большое влияние на условия формования волокна и улавливания растворителя. Чем ниже концентрация паров растворителя в шахте, тем быстрее, при прочих равных условиях, происходит испарение растворителя

с формирующейся нити и тем менее равномерно осуществляется формирование волокна. Концентрация паров растворителя в шахте при формировании волокна одного и того же номера и постоянной скорости формирования регулируется количеством теплого воздуха, подаваемого в шахту. Чем ниже допустимая концентрация паров растворителя в шахте, тем больше количество подаваемого воздуха и тем больше расход пара и электроэнергии. Чем ниже концентрация паров растворителя, тем труднее осуществить полное улавливание

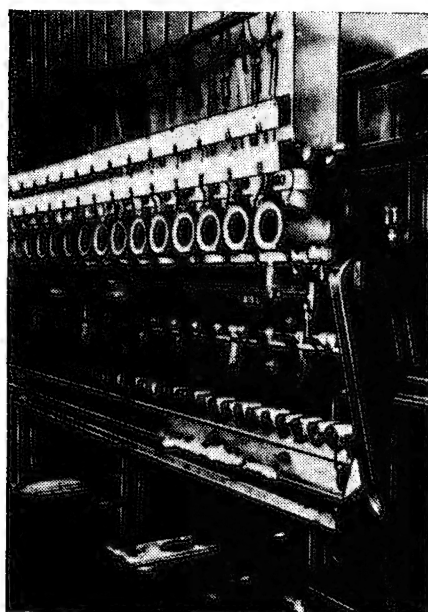


Рис. 130. Прядильная машина для ацетатного шелка

растворителя из смеси, но тем меньше потери растворителя в помещении в результате диффузии паров растворителя из шахты (в местах, где установлены фильеры и где нить выходит из шахты).

При установлении оптимальных концентраций паров растворителя в газо-воздушной смеси необходимо учитывать, что при определенном соотношении паров растворителя и воздуха образуется взрывоопасная смесь, в результате чего увеличивается опасность работы в цехе. Существуют так называемые верхний и нижний пределы взрывоопасности.

При концентрации паров ацетона в газо-воздушной смеси ниже нижнего предела ($50—55 \text{ г/м}^3$) или выше верхнего предела (250 г/м^3) возможность образования взрывоопасной смеси резко уменьшается.

Поэтому необходимо, чтобы содержание паров растворителя в газо-воздушной смеси было ниже $35—45 \text{ г/м}^3$ или выше 300 г/м^3 . Обычно устанавливают концентрацию паров растворителя в шахте ниже нижнего предела взрывоопасности. Повышение концентрации паров растворителя в смеси выше 300 г/м^3 , как правило, не практикуется, так как при такой концентрации значительно увеличиваются потери растворителя в указанных выше местах шахты прядильной машины. Понижение концентрации паров растворителя ниже 20 г/м^3 приводит к лишнему расходу пара и электроэнергии и к усложнению процессов улавливания растворителей и поэтому в производственных условиях не применяется.

Температура воздуха, подаваемого в шахту. Эта температура зависит от нескольких факторов, в частности от концентрации ацетилцеллюлозы в растворе, температуры кипения растворителя, номера волокна, скорости формирования, концентрации паров раствори-

теля в газо-воздушной смеси, температуры прядильного раствора и воды, обогревающей шахту. Температура воздуха, подаваемого в шахту, должна быть тем ниже, чем выше концентрация ацетилцеллюлозы в прядильном растворе, чем ниже температура кипения растворителя, меньше скорость формования, больше высота шахты, выше элементарный и общий номер волокна и температура прядильного раствора и чем ниже концентрация паров растворителя в газо-воздушной смеси.

При установлении оптимальной температуры воздуха в шахте необходимо учитывать, что в различных местах шахты температура различна. При подаче теплого воздуха в верхнюю часть шахты и отсосе его снизу температура в верхней части шахты на 15—20° выше, чем внизу. Обогрев шахты осуществляется горячей водой, циркулирующей между двойными стенками шахты, а иногда горячим воздухом. Воздух подается сверху вниз и в некоторых случаях снизу вверх. При подаче снизу температура воздуха, поступающего в шахту, 65—85° (в зависимости от скорости формования). При подаче воздуха сверху вниз температура в верхней части шахты 55—60°. Дальнейшее повышение температуры воздуха в шахте может представлять известный интерес с точки зрения интенсификации процесса формования.

Возможность понижения температуры ограничивается слипанием элементарных волокон. Этот типичный вид брака при формировании волокна по сухому способу вызывается неполным испарением растворителя с элементарных волокон, вследствие чего появляется возможность слипания отдельных, не вполне сформовавшихся волокон при выходе нити из шахты. Поэтому понижение температуры возможно только при условии практически полного испарения растворителя с волокна в шахте. Как правило, понижение температуры в верхней части шахты ниже 50° при скорости формования 200—250 м/мин не представляется возможным.

Для ускорения формования волокна и создания тем самым возможности понижения температуры в шахте фильеру обычно подогревают до 50—55°; подогревают также и прядильный раствор, поступающий в фильеру.

Это мероприятие имеет большое значение и для снижения вязкости прядильного раствора, поступающего в фильеру. Так, например, прядильный раствор с вязкостью 500—700 сек. (определенной при 20°), поступающий в прядильную головку, нагретую до 60—70°, фактически имеет вязкость при этой температуре не выше 100—120 сек. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке основных параметров процесса формования.

Общий и элементарный номер волокна. Так же как и при мокром способе формования, номер элементарного волокна оказывает большое влияние на условия формования и свойства получаемого волокна. Чем выше элементарный номер, тем быстрее и равномернее происходит испарение растворителя при формировании волокна и тем ниже может быть при прочих равных условиях температура воздуха в прядильной шахте. Однако осуществить формо-

вание тонковолокнистого шелка по сухому способу труднее, чем по мокрому, так как в шахте прядильной машины вытягивается еще не полностью сформованное волокно. Возможность получения волокна с высоким элементарным номером определяется, в основном, качеством применяемой ацетилцеллюлозы.

Изменение общего номера волокна не оказывает существенного влияния на условия формования. Так как с понижением общего номера увеличивается количество растворителя, испаряемого в шахте в единицу времени, то для сохранения постоянной концентрации паров растворителя в газо-воздушной смеси должно быть соответственно увеличено количество воздуха, подаваемого в шахту.

Состав и свойства прядильного раствора. Состав прядильного раствора и его свойства, в частности концентрация ацетилцеллюлозы в растворе и вязкость раствора, оказывают большое влияние на условия формования волокна и удельный расход растворителя. Чем выше концентрация ацетилцеллюлозы в растворе, тем меньше количество растворителя, испаряемого в процессе формования волокна, тем ниже может быть температура воздуха или выше скорость формования. Обычно при формовании ацетатного волокна по сухому способу применяют растворы, содержащие 20—24 % ацетилцеллюлозы. Понижение концентрации ацетилцеллюлозы в растворе нецелесообразно. Повышение концентрации представляет определенный интерес и может быть осуществлено при применении более равномерной ацетилцеллюлозы, образующей менее структурированные прядильные растворы, увеличении давления при фильтрации или повышении температуры прядильного раствора.

Упрочнение ацетатного волокна на прядильной машине путем вытягивания его на режиме вязкого течения обычно не проводится. В отличие от вискозного волокна ацетатное волокно термопластично. Выведение этого волокна на режим течения может быть осуществлено прогревом при последующих обработках волокна (например, при кручении). Однако значительное упрочнение ацетатного волокна в производственных условиях, как правило, не осуществляется.

Характер замасливающих реагентов. Большое влияние на условия проведения последующего процесса крутки и работы в прядильном цехе оказывает характер реагентов, применяемых для замасливания волокна на прядильной машине. Как правило, использование водных растворов замасливателя нецелесообразно. При применении таких растворов на бобину наматывается влажный шелк. При кручении такого шелка, прочность которого на 30—40 % ниже прочности сухой нити, повышается обрывность нити и снижается производительность крутильных машин.

Для устранения этого недостатка с целью максимально возможного понижения влажности замасленного волокна повышают температуру в прядильном цехе до 30—33°. Естественно, что при этом соответственно ухудшаются условия работы в цехе. Применяя для замасливания растворы замасливателя в органических легколетучих растворителях, можно понизить температуру в цехе и тем самым улучшить условия труда.

3. ПОСЛЕДУЮЩАЯ ОБРАБОТКА АЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Сформованное на прядильной машине замасленное волокно скручивается. Размер паковки волокна на крутильных машинах доводят до 800—1000 г.

В случае необходимости для удобства транспортирования скрученное волокно перематывают на бобинажных машинах. Дополнительных операций отделки для ацетатного шелка не требуется. Таким образом, последующая обработка сформованного ацетатного волокна значительно проще, чем отделка других искусственных целлюлозных волокон.

Так же как вискозное, ацетатное волокно может получаться в окрашенном виде добавлением красителей в прядильный раствор.

4. ШТАПЕЛЬНОЕ АЦЕТАТНОЕ ВОЛОКНО

Производство штапельного ацетатного волокна осуществляется по той же технологической схеме, что и производство ацетатного шелка. Штапельное волокно формируется по сухому методу на тех же прядильных машинах, на которых получается ацетатный шелк. Число отверстий в фильере при получении штапельного волокна увеличивается до 100—200 (диаметр отверстия 0,07 мм). Для обеспечения полного испарения растворителя при формировании штапельного волокна температуру воздуха, подаваемого в шахту, повышают до 70—80°. Скорость формирования составляет 200—250 м/мин. Концентрацию паров растворителя в газо-воздушной смеси, отсасываемой из шахты, повышают до 40—45 г/м³. Скорость подачи воздуха 150 м³/час на одну фильеру.

Последующая обработка волокна на некоторых заводах осуществляется следующим образом. Волокна собирают из нескольких шахт (например, из 50 шахт), образуют жгут с общим номером 0,2—0,3, направляют этот жгут в проточную воду и разрезают на штапельки, которые затем увлекаются водой в желоб длиной 8 м, где обрабатываются мыльным раствором, после чего отжимаются и сушатся.

Производство ацетатного штапельного волокна требует очень незначительного расхода рабочей силы. Так, на одном из заводов ацетатного штапельного волокна в Германии производительностью 3000 кг в сутки количество рабочих составляло всего 40 человек [18].

Ацетатное штапельное волокно применяется преимущественно в смеси с другими волокнами в тех случаях, когда использование специфических свойств ацетатного волокна (окрашивание только красителями определенных классов, пониженная сминаемость получаемых изделий) дает возможность изменить и улучшить свойства получаемых изделий.

Особенно большой интерес представляет применение ацетатного штапельного волокна в смеси с шерстью. Штапельное волокно, используемое с шерстью, должно обладать повышенной извитостью.

С этой целью резаное волокно обрабатывают при 90—100° 1—2%-ным раствором мыла и затем сушат.

Производство ацетатного штапельного волокна составляет 15—20% от общего объема производства ацетатных волокон.

5. УЛАВЛИВАНИЕ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Осуществление этого мероприятия обязательно при формировании любого химического волокна из растворов полимера в органических растворителях. Без практически полного улавливания растворителей промышленное производство химических волокон не представляется возможным. Для рентабельности производства количество уловленного растворителя должно быть не ниже 85—88% от общего количества растворителя, введенного в аппарат при получении прядильного раствора. При хорошо налаженном производстве количество улавливаемого растворителя повышается до 90%. В этих условиях удельный расход ацетона и спирта не превышает 0,35—0,45 кг/кг получаемого волокна.

Улавливание летучих растворителей производится различно при формировании волокон по мокрому и сухому способам.

При формировании волокна по мокрому способу регенерацию основного количества растворителей производят ректификацией прядильной ванны. На волокне, выходящем из прядильной ванны, удерживается некоторое количество жидкости. Пары растворителя удаляются с волокна при сушке и должны быть уловлены так же, как при формировании волокна по сухому способу.

При формировании ацетатного волокна по сухому способу пары растворителя улавливаются из газо-воздушной смеси, отсасываемой из шахты прядильной машины.

Для улавливания паров растворителей из газо-воздушной смеси применяют те же методы, которые используют при рекуперации паров растворителей в различных отраслях промышленности.

Улавливание паров растворителя может быть осуществлено тремя методами:

- а) поглощением жидкими поглотителями (методы абсорбции);
- б) поглощением твердыми поглотителями (методы адсорбции);
- в) конденсацией паров растворителей методом глубокого охлаждения.

При выборе метода улавливания паров растворителя из газо-воздушной смеси при сравнительно невысокой концентрации паров в смеси (25—35 г/м³) необходимо учитывать ряд условий, из которых наибольшее значение имеют: 1) полнота улавливания растворителя; 2) доступность реагента, применяемого для улавливания, и его устойчивость (изменение его состава в процессе рекуперации); 3) условия проведения процесса рекуперации; 4) опасность в пожарном отношении.

Условия проведения процессов улавливания паров растворителей из газо-воздушных смесей излагаются в курсе общей химиче-

ской технологии. Ниже приводятся только основные данные, характеризующие условия улавливания паров растворителя из газо-воздушной смеси при формировании ацетатного волокна.

Улавливание паров растворителей методом абсорбции

При улавливании паров растворителей жидкими поглотителями технологический процесс состоит из двух основных стадий: 1) сорбции, 2) десорбции и ректификации растворителя из смеси его с жидким поглотителем.

В качестве поглотителя паров ацетона и опирта из газо-воздушной смеси наибольший практический интерес представляет вода. Улавливание паров ацетона водой применялось на ряде заводов ацетатного волокна.

При применении этого метода охлажденная газо-воздушная смесь подается в колонну диаметром 1,5—2 м и высотой 10 м, заполненную перфорированными пластинками (для увеличения поверхности соприкосновения). Вода, стекающая вниз, поглощает ацетон из газо-воздушной смеси, поступающей снизу. Воздух, из которого основное количество растворителя поглощено водой, подается снова в шахту прядильной машины. Вода, содержащая 2—3% ацетона, поступает на ректификацию для отгонки из нее ацетона.

Применение воды в качестве поглотителя имеет то преимущество, что этот поглотитель наиболее доступен. Кроме того, при применении воды полностью устраняется опасность воспламенения. Недостатком применения воды является сравнительно низкая сорбционная емкость этого поглотителя (относительно полное улавливание растворителя из газо-воздушной смеси происходит при концентрации ацетона в водном растворе ниже 3%). Кроме того, при поглощении водой невозможно полное улавливание ацетона из газо-воздушной смеси, содержащей менее 35 г/м³ ацетона. Хотя имеются данные, что при рекуперации ацетона из газо-воздушной смеси водой можно уловить до 98% растворителя (от общего количества ацетона, поступающего на рекуперацию), однако эта цифра, по-видимому, преувеличена и может отвечать действительности только при сравнительно высокой концентрации ацетона в газо-воздушной смеси. Более подробное исследование возможности экономичного улавливания паров растворителя водой при невысоком удельном расходе пара (на ректификацию водного раствора ацетона) представляет практический интерес.

Некоторое применение для абсорбции паров растворителей получил также крезол. Преимуществом крезола по сравнению с водой является значительно бóльшая сорбционная емкость (крезол может удерживать до 15—18% растворителя от своего веса) и возможность улавливания паров растворителя из разбавленной газо-воздушной смеси, содержащей в 1 м³ 25—35 г паров растворителя.

Недостатками применения крезола в качестве абсорбента являются большой расход электроэнергии, затрачиваемой на просасывание газо-воздушной смеси через крезол, обладающий высокой

вязкостью, а также сравнительно большие потери крезоло. При высокой температуре ($125-150^{\circ}$), применяемой при процессе десорбции, в присутствии кислорода воздуха происходит постепенное осмоление крезоло, вследствие чего значительно повышается его вязкость и понижается сорбционная способность. При непрерывной работе в течение 6 мес. осмоляется до $12-15\%$ взятого крезоло.

Рекуперация паров растворителя крезолом осуществляется по следующей схеме. Газо-воздушная смесь отсасывается из шахт прядильных машин, проходит по общему трубопроводу через холодильник (при понижении температуры газо-воздушной смеси сорбция растворителя повышается) и затем поступает снизу в абсорбционные башни. Пары растворителя улавливаются крезолом, стекающим сверху башни и растекающимся по насадке, заполняющей абсорбер. Газо-воздушная смесь пропускается последовательно через три абсорбера, причем основное количество паров растворителя улавливается в первом абсорбере. Крезол, насыщенный парами растворителя, поступает в аппарат, в котором производится отгонка растворителя из крезоло глухим паром. Пары растворителя проходят через дефлегматор, конденсируются в холодильнике и собираются в сборнике, а крезол, пройдя холодильник, снова подается насосом в абсорбер.

В связи с указанными недостатками этот метод улавливания паров растворителя в настоящее время в производственных условиях в широком масштабе не применяется.

Улавливание паров растворителей методом адсорбции

Основным методом, получившим наиболее широкое, а во многих случаях почти монопольное применение для улавливания паров растворителей, является метод адсорбции активированным углем. Древесный активированный уголь имеет высоко развитую активную поверхность, что обуславливает его большую сорбционную способность. Суммарная поверхность 1 г активированного угля доходит до $700-1000 \text{ м}^2$.

Характерной особенностью активированного угля является его универсальная поглотительная способность по отношению к различным растворителям — как полярным, так и неполярным. При характеристике адсорбционной способности угля необходимо различать так называемую статическую и динамическую активность. Статической активностью угля называется предельное количество растворителя (в процентах от веса угля), которое может быть поглощено углем. Динамической активностью угля называется количество растворителя, поглощенного углем до начала проскока растворителя через уголь, т. е. до появления следов адсорбируемого вещества за слоем сорбента. После начала проскока сорбция паров растворителя углем продолжается, однако поглощение происходит уже не количественно, а часть растворителя проходит (проскакивает) через уголь. Естественно, что в производственных условиях сорбцию углем проводят только до начала проскока, поэтому важ-

нейшей технической характеристикой угля является его динамическая активность.

Динамическая активность угля составляет 12—15 % от веса угля. Динамическая активность угля тем выше, чем ниже температура, чем выше концентрация паров растворителя в газо-воздушной смеси и чем меньше влажность угля.

Основными преимуществами улавливания паров растворителя углем являются: а) высокая поглощательная способность угля; б) возможность полного улавливания различных растворителей из газо-воздушной смеси при низких концентрациях паров растворителя в смеси (15—25 г/м³); в) возможность использования угля в течение длительного времени; г) сравнительно небольшие эксплуатационные расходы.

Единственным недостатком применения угля в качестве сорбента является возможность его воспламенения при сушке (после десорбции). Однако практически воспламенение угля в процессе рекуперации не имеет места. Эта опасность устраняется полностью при сорбции влажным углем.

Указанные преимущества определяют широкое применение метода рекуперации углем при улавливании паров растворителей в различных отраслях промышленности.

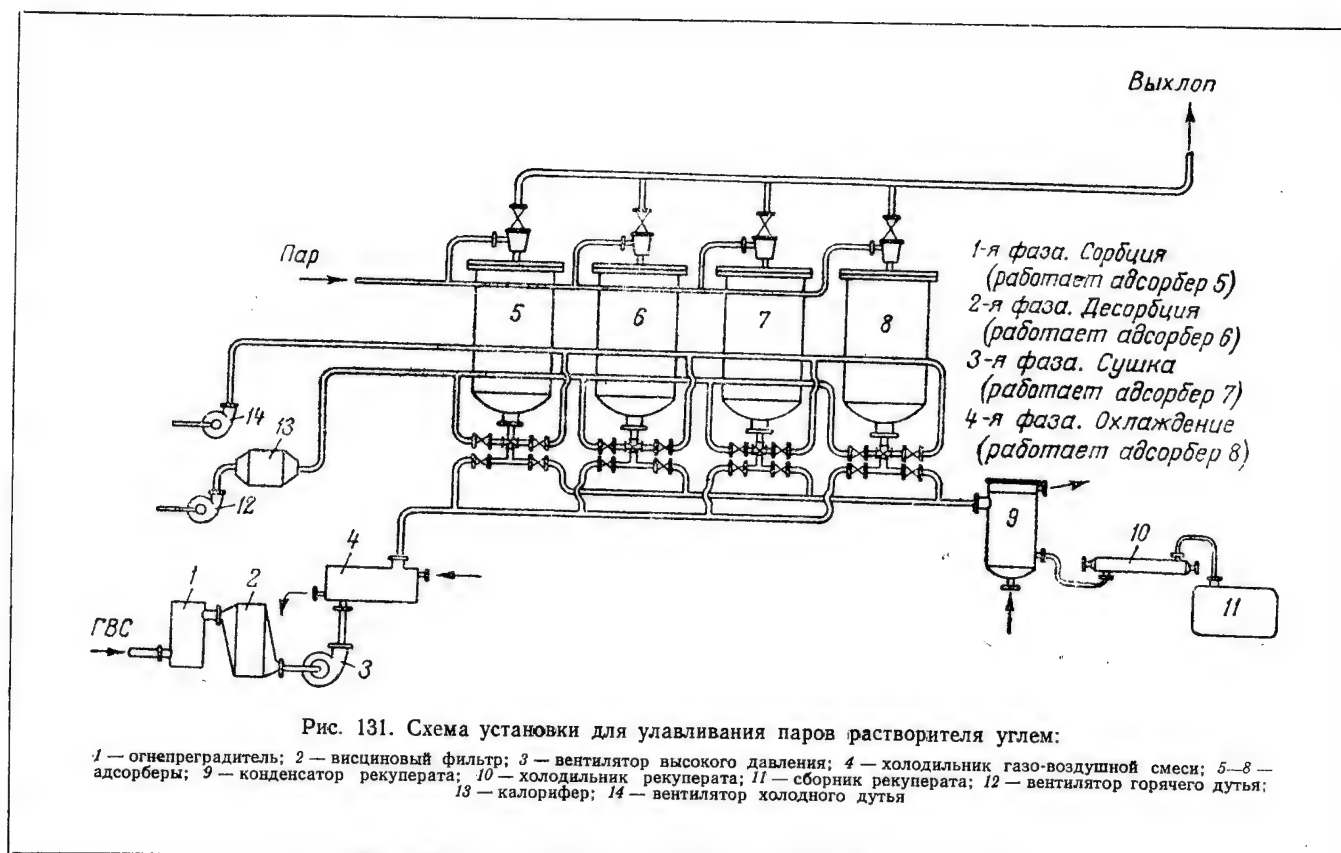
Улавливание паров растворителя углем складывается из следующих операций: а) адсорбции, б) десорбции, в) сушки угля, г) охлаждения угля.

Отгоняемый в процессе десорбции растворитель подвергается ректификации из смеси его с водой. На рис. 131 приведена схема сорбции паров растворителей из газо-воздушной смеси углем.

Газо-воздушная смесь, охлажденная до 20° в холодильнике 4, поступает в адсорбер 5, заполненный углем. Адсорбер представляет собой стальной котел диаметром 1—3 м; высота слоя угля в адсорбере 1,5—2,5 м. Общее количество угля, загруженного в адсорбер, составляет 3000—5000 кг. После достижения предела динамической активности угля (обычно процесс сорбции в одном адсорбере продолжается 4—6 час.) переключают подачу газо-воздушной смеси во второй адсорбер 6, а в первом адсорбере производится десорбция поглощенного растворителя.

Десорбция осуществляется отгонкой адсорбированного растворителя с угля водяным паром. Водяной пар частично конденсируется на угле, поэтому для сохранения высокой сорбционной активности при последующих циклах работы уголь по окончании сорбции в большинстве случаев частично сушат. Десорбция продолжается 1—1,5 часа при 102—120°. Сушат уголь горячим воздухом при 120—125° в течение 1—1,5 часа. Затем уголь охлаждают пропусканием через него холодного воздуха. Общая продолжительность производственного цикла (сорбция, десорбция, сушка, охлаждение) составляет 10—12 час., и следовательно, на одном адсорбере проводятся в сутки два цикла.

В настоящее время в большинстве случаев сушка угля после десорбции не проводится. В этих случаях десорбция осуществляется



при более высоких температурах (120—140°), при которых конденсация влаги на угле происходит лишь в незначительной степени. При трехфазном процессе адсорбции — сорбция, десорбция, охлаждение — уменьшается продолжительность цикла и полностью устраняется опасность воспламенения угля. Цикл адсорбера составляет 5—6 час. Производительность адсорбера повышается. Чем больше длина газопровода и высота слоя угля в адсорбере (т. е. чем больше гидравлическое сопротивление при прохождении газо-воздушной смеси) и чем меньше начальное разрежение воздуха на прядильной машине, тем меньше скорость прохождения газо-воздушной смеси и тем больше продолжительность цикла сорбции. Поэтому применение горизонтальных адсорберов, в которых высота слоя угля не превышает 0,5—0,75 м, дает возможность при прочих равных условиях сократить продолжительность цикла по сравнению с длительностью работы в вертикальном адсорбере, в котором высота слоя угля составляет 1,5—2,5 м.

Получаемая после десорбции смесь растворителя с водой, содержащая 30—40% растворителя, поступает в конденсатор 9, проходит через холодильник 10 и поступает в сборник 11. Растворитель выделяют из этой смеси ректификацией.

При рекуперации углем улавливается до 95% от количества растворителя, поступающего на рекуперацию, или 85—90% от общего количества растворителя, затрачиваемого при растворении ацетилцеллюлозы.

В последние годы начинает получать промышленное применение метод непрерывной адсорбции, заключающийся в следующем. Активированный уголь движется в вертикальной шахте навстречу восходящему потоку газо-воздушной смеси. При этом в верхней части шахты происходит адсорбция, а в нижней — десорбция. По выходе из шахты уголь непрерывно подается снова в верхнюю часть шахты пневматическим транспортом или ковшевым элеватором, охлаждаясь на пути до требуемой температуры.

Адсорбционные установки, работающие на принципе взвешенного слоя, показали высокую эффективность. Однако их широкому промышленному применению препятствует значительное истирание угля в процессе его транспортировки.

Улавливание паров растворителей методом глубокого охлаждения

Метод рекуперации растворителя путем охлаждения газо-воздушной смеси в производстве ацетатного шелка почти не применяется. Сущность этого метода заключается в сильном охлаждении (до —50°) газо-воздушной смеси, отсасываемой из шахты прядильной машины. Так как предел насыщения воздуха парами растворителя при понижении температуры резко уменьшается, то происходит частичная конденсация паров растворителя из газо-воздушной смеси, а воздух, содержащий некоторое количество паров растворителя, подается снова в шахту прядильной машины.

6. КАЧЕСТВО АЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Ацетатный шелк, получаемый переработкой вторичного ацетата (с $\gamma=240 \div 260$) и применяемый для изготовления изделий широкого потребления, характеризуется следующими показателями:

1. Разрывная длина ацетатного шелка ниже, чем у искусственных целлюлозных волокон других видов, и составляет 11—14 км. Однако эксплуатационные свойства изделий, получаемых из ацетатного шелка, не ниже, а в ряде случаев даже выше, чем изделий, изготавливаемых из других искусственных волокон. Это дополнительно подтверждает положение об отсутствии во многих случаях непосредственной связи между значениями разрывной длины и эксплуатационными свойствами волокна.

Возможно повышение разрывной длины ацетатного шелка (до 22—25 км) путем дополнительного вытягивания сформованного волокна при повышенной температуре. Однако в промышленном масштабе упрочненное ацетатное волокно не вырабатывается.

Высокопрочное ацетатное волокно может быть получено путем сильного вытягивания набухшего (пластифицированного) ацетатного волокна при повышенной температуре. Для этой цели волокно пропускается через камеру, насыщенную паром при 120—140°, и одновременно вытягивается на 1000—2000%. После вытягивания получается волокно с высоким элементарным номером (обычно 10 000—15 000 [19]). Следовательно, и в этом случае высокопрочная нить состоит из элементарных нитей высокого номера. В результате вытягивания в указанных условиях разрывная длина нити повышается с 11—14 до 40 км, а удлинение соответственно снижается с 22 до 6%.

Полученное высокопрочное волокно в большинстве случаев подвергается омылению в мягких условиях. Омыление осуществляется на перфорированных бобинах действием раствора, содержащего 1% соды и 15% ацетата натрия [19], или обработкой волокна легколетучими основаниями (аммиак, амины) [20]. В результате этой обработки получается высокопрочное гидратцеллюлозное волокно фортизан, удельная прочность которого благодаря повышению номера в процессе омыления дополнительно увеличивается. Номер элементарного волокна фортизан достигает до 25 000, разрывная длина 60—65 км, удлинение 7—8%. Это волокно характеризуется очень высоким начальным модулем. Вследствие высокой стоимости и низкого удлинения использование его ограничено.

2. Разрывная прочность ацетатного волокна в мокром состоянии понижается на 40—45% несмотря на то, что количество свободных гидроксильных групп в этом волокне в 3—4 раза меньше, чем в гидратцеллюлозном волокне. Следовательно, наличие даже сравнительно небольшого количества гидроксильных групп в макромолекуле эфира целлюлозы обуславливает его значительную гидратацию и, соответственно, понижение прочности волокна в мокром состоянии. Для триацетатного волокна, в макромолекуле которого

не содержится свободных гидроксильных групп, падение прочности в мокром состоянии не превышает 20—25 %.

3. Удлинение ацетатного шелка, не подвергнутого дополнительному вытягиванию, составляет 22—30 % в сухом и 28—35 % в мокром состоянии.

4. Величина эластического удлинения ацетатного шелка выше, чем гидратцеллюлозного волокна, примерно в 2 раза, что является одной из основных причин, обуславливающих более высокие эксплуатационные свойства изделий из ацетатного волокна.

5. Удельный вес ацетатного волокна (1,32) ниже, чем вискозного (1,52). Это является дополнительным преимуществом ацетатного волокна.

6. Ацетатное волокно значительно меньше набухает в воде, чем вискозное и хлопковое волокно. Так, например, при набухании в воде ацетатное штапельное волокно поглощает 21—22 %, а вискозное в тех же случаях — 55—70 % воды. Поэтому продолжительность высушивания ацетатного волокна и получаемых из него изделий в 3—4 раза меньше, чем вискозного волокна.

7. Ацетатное волокно термопластично и при температуре выше 140—150° начинает деформироваться. Поэтому при эксплуатации изделий из ацетатного шелка нельзя значительно повышать температуру. Гладить ткани из ацетатного волокна необходимо через влажную хлопчатобумажную или вискозную ткань, чтобы при этом температура не превышала 100°.

8. Ацетатное волокно мало устойчиво к действию органических полярных растворителей (ацетон, сложные эфиры), в которых это волокно сильно набухает или даже растворяется.

9. Для крашения ацетатного волокна применяются красители особых типов. Красители, окрашивающие гидратцеллюлозные и белковые волокна, не окрашивают ацетатные волокна, и наоборот. Это обстоятельство дает возможность получать различные колористические эффекты в смешанных тканях, изготовляемых из ацетатного шелка и волокон других видов.

Ацетатный шелк, получаемый из вторичной ацетилцеллюлозы, применяется для изготовления тканей и трикотажных изделий как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами, что представляет особенно большой интерес. Использование ацетатного волокна в смеси с вискозным волокном дает возможность не только создавать новые колористические эффекты, но и значительно снизить сминаемость получаемых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 419—445.
2. Д. Крюгер, Ацетилцеллюлоза, перевод с немецкого, ГОНТИ, 1937; С. Н. Ушаков, Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основании, Госхимиздат, 1941.
3. З. А. Роговин, М. Я. Иоффе, ЖОХ, 6, 2167 (1937).
4. З. А. Роговин, М. И. Миронов, ЖПХ, 18, № 7 (1941).
5. З. А. Роговин, М. С. Свердлин, ПОХ, 2, № 19 (1937).

6. Thomas, J. Am. Ch. Soc., 75, 5317 (1953).
 7. З. А. Роговин, ст. в сб. „Успехи химии и технологии полимеров“
вып. 1, Госхимиздат, 1955, стр. 4.
 8. K. Werner, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 487.
 9. A. Urquart, J. Appl. Ch., 4, № 4, 195 (1954).
 10. Lohman, Angw. Ch., 53, 107 (1940).
 11. З. А. Роговин, Т. П. Веретенникова, ПОХ, 2, 269 (1937).
 12. Man-Made Textiles, XXXII, № 382, 50 (1956).
 13. I. Boulton, Journ. Soc. Dyers a. Colourists, 71, № 8, 451 (1955).
 14. R. Stoll, Text. Res. J., XXV, № 7, 650 (1955).
 15. Man-Made Textiles, XXXII, № 375, 63 (1955).
 16. E. Kratenbuhl, Text. Rundschau, 10, № 2, 69 (1955).
 17. З. А. Роговин, А. А. Моисеев, П. Быховская, ПОХ, 7, № 10,
584 (1940); K. Werner, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien»,
Stuttgart, 1953, S. 535.
 18. H. Rathert, Reyon, Zellwolle, 32, № 11, 680 (1954).
 19. R. Moncrieff, Artificial Fibres, London, 1954, p. 177.
 20. A. Sippel, Textil Praxis, 7, № 8, 574 (1952).
-

Глава XVII

ИСКУССТВЕННЫЕ БЕЛКОВЫЕ ВОЛОКНА

В отличие от производства искусственных целлюлозных волокон, промышленное производство искусственных белковых волокон, начатое в 1935—1936 гг., не получило до настоящего времени широкого развития. Ежегодный объем мирового производства искусственных белковых волокон не превышает 2500 т, и нет оснований ожидать резкого его увеличения в ближайшие годы. Главными причинами, препятствующими широкому развитию производства искусственных белковых волокон, являются низкие механические свойства этих волокон, а также то, что в большинстве случаев в качестве исходного сырья применяются пищевые продукты.

На основании этого часто делают вывод, что производство искусственных белковых волокон вообще не может получить широкого развития и дальнейшая работа в данной области бесперспективна. Однако такой вывод не является бесспорным.

Большое преимущество искусственных белковых волокон заключается в том, что из всех видов искусственных и синтетических волокон белковое волокно наиболее близко по свойствам и по химическому составу к шерсти (эластические свойства, гидрофильность, окрашиваемость). Применение штапельного белкового волокна в смеси с шерстью представляет большой интерес и может в значительной степени расширить сырьевые ресурсы текстильной промышленности. Если бы удалось повысить механические свойства получаемых искусственных белковых волокон и использовать в качестве исходного сырья доступное, преимущественно непищевое сырье, то производство искусственного белкового волокна могло бы получить серьезное народнохозяйственное значение. Эта задача пока не решена, и в этом направлении необходима дальнейшая исследовательская работа.

Исходным материалом для получения искусственных белковых волокон являются белки. Из всех высокомолекулярных соединений белки наиболее сложный и пока еще не достаточно изученный класс соединений. Изучению строения и свойств макромолекул белка посвящено огромное число исследований. Это обстоятельство объясняется не только большим промышленным значением белковых

2. На концах макромолекул и в большинстве случаев в боковой цепи имеются реакционноспособные функциональные группы (карбоксильные и аминогруппы). В боковой цепи иногда могут находиться также и гидроксильные группы. Эти группы легко реагируют с различными полифункциональными соединениями, образуя химические связи между макромолекулами. Это свойство макромолекул белка широко используется в технологической практике для изменения устойчивости белковых препаратов к различным воздействиям (процесс дубления). Активные функциональные группы макромолекул белка легко реагируют и с различными примесями, находящимися преимущественно в растительных белках (например, дубильные вещества), что затрудняет промышленное использование этих белков для получения прядильных растворов.

3. Молекулярный вес природного белка очень значителен и, как правило, превышает 300 000—500 000. Для некоторых белков величина молекулярного веса составляет 2 000 000—3 000 000.

4. Макромолекулы белков устойчивы к действию кислот, но мало устойчивы к действию даже разбавленных растворов щелочи. Белки, растворенные в 0,5—1%-ном растворе NaOH, сравнительно быстро разрушаются, и молекулярный вес их снижается. Это необходимо учитывать при разработке условий растворения белков и выборе растворителя для приготовления прядильных растворов.

5. Макромолекулы различных белков значительно различаются между собой не только по аминокислотному составу, но и по форме. Это имеет важнейшее значение для определения технологической пригодности различных белковых препаратов для получения искусственного волокна. Макромолекулы белка могут иметь сильно согнутую, почти шарообразную форму (так называемые глобулярные белки) или вытянутую, с высокой степенью асимметрии (так называемые фибриллярные белки). Глобулярные и фибриллярные белки представляют собой не два различных типа белков, как это считали раньше, а различное состояние белковых молекул. В зависимости от условий обработки и характера применяемых реагентов возможно значительное изменение конфигурации макромолекул белков и соответственно получение одного и того же белка в глобулярном или фибриллярном состоянии. Повышение степени асимметрии макромолекул белка при различных воздействиях носит название денатурации. Этот процесс имеет место при действии повышенных температур, солей, кислот и оснований, ультрафиолетовых лучей, а также в результате изменения характера функциональных групп в макромолекуле.

Как правило, макромолекулы белка имеют значительно более низкую степень асимметрии, чем другие полимеры, применяемые для получения искусственных и синтетических волокон. Это обстоятельство является, по-видимому, одной из главных причин пониженной прочности искусственных белковых волокон.

Белки находятся в различных животных и растительных материалах.

При выборе типа белка для производства искусственных волокон важнейшее значение имеют:

а) доступность исходного сырья (желательно использование непищевого сырья);

б) простота его выделения; необходимо выделить белок без примесей полифункциональных соединений (дубителей), наличие которых снижает устойчивость получаемого раствора и в ряде случаев делает невозможным практическое использование белковых веществ для производства искусственных волокон;

в) относительно вытянутая форма макромолекул белка.

Из большого числа белковых препаратов, выделяемых из различных растительных и животных материалов, практическое применение для производства искусственных волокон получили: казеин, зеин, белки, выделяемые из земляного ореха и из соевых бобов. Предложены и разработаны в опытно-масштабном методе получения искусственного волокна из отходов шерсти и из перьев. Принципиально возможно получение белковых волокон и из других отходов, например из рыбной муки. Следовательно, сырьевые ресурсы для производства искусственных белковых волокон очень велики и разнообразны. Задачей дальнейших исследований является выбор исходных материалов, наиболее приемлемых в технико-экономическом отношении и обеспечивающих получение волокон с высокими механическими показателями.

2. ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН

Технологический процесс получения искусственных белковых волокон характеризуется следующими особенностями:

1. Большинство белков, используемых для получения искусственных волокон, растворимо в щелочи. Поэтому в качестве растворителя при получении прядильных растворов обычно применяют разбавленные растворы едкого натра или аммиака. Некоторые белки, которые могут быть использованы для получения искусственного волокна (например, отходы натурального шелка, переосажденная шерсть), растворимы в медно-аммиачном растворе. Другие белки (зеин) растворимы не только в растворах щелочи, но и в органических растворителях, однако применение при приготовлении прядильных растворов органических растворителей вместо разбавленного раствора щелочи менее целесообразно.

В последнее время в качестве растворителей для получения прядильных растворов белков предложены так называемые детергенты — натриевые соли сульфированных высших спиртов. В отличие от разбавленных растворов щелочей, детергенты не вызывают денатурации белков. Имеются указания, что в растворе детергентов происходит частичная денатурация белков, т. е. повышение их асимметрии, и поэтому применением детергентов удается повысить прочность получаемых волокон. Вследствие малой доступности детергентов они не получили пока промышленного применения в качестве растворителей при приготовлении прядильных растворов.

2. Прядильный белковый раствор содержит 20—30 % белков и 0,5—1 % NaOH. Удельный расход щелочи для получения прядильного белкового раствора значительно меньше, чем для получения вязкого раствора. Минимальное содержание щелочи в прядильном растворе имеет большое значение не столько для снижения расхода щелочи, сколько для уменьшения деструкции макромолекул белка при приготовлении прядильного раствора и подготовке его к формованию. Вязкость прядильного раствора 30—50 сек. *. Технологический процесс получения прядильного раствора и подготовки его к формованию (фильтрация, удаление воздуха), а также применяемая аппаратура те же, что и при получении вязкого раствора.

Иногда рекомендуют выдерживать полученный прядильный раствор белка в течение 24—30 час. для его созревания. Необходимость этого процесса до настоящего времени не выяснена. Возможно, что некоторое повышение вязкости, которое в ряде случаев происходит при выдерживании раствора несмотря на деструкцию макромолекул, объясняется частичной денатурацией макромолекул белка в разбавленном растворе щелочи.

3. Формование белкового волокна проводится по однованному мокрому способу. По сухому способу может быть осуществлено только формование волокна из прядильного раствора зеина в органических растворителях. При формовании белкового волокна происходит только высаживание волокна из прядильного раствора. Химические реакции при этом процессе не имеют места. В качестве прядильной ванны применяют раствор, содержащий максимальное количество солей (для уменьшения набухания волокна) и небольшое количество кислоты (серной или уксусной). Экономически наиболее целесообразно применять ванну, содержащую серную кислоту и сульфат натрия (15—40 г/л H_2SO_4 и 200—300 г/л Na_2SO_4). В состав прядильной ванны часто вводят небольшое количество формальдегида.

Интересно отметить, что в искусственных белковых волокнах также имеется ориентационная оболочка, обладающая большей плотностью и соответственно большей устойчивостью к различным воздействиям, чем внутренние слои волокна.

Формование белкового волокна осуществляется при сравнительно низких скоростях, не превышающих 40—50 м/мин. До последнего времени получали только белковое штапельное волокно, а искусственный шелк (т. е. нити бесконечной длины) не вырабатывался, что объясняется в основном низкой прочностью получаемого волокна. Разрывная длина набухшего, недубленого и невытянутого белкового волокна не превышает 2—3 км. Формование волокна с такой низкой прочностью при сравнительно высоком номере во-

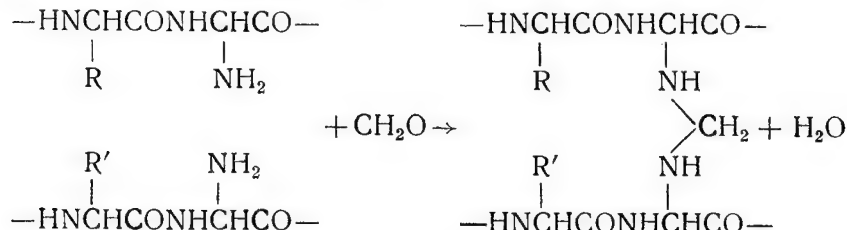
* Получение таких сравнительно низковязких растворов при высокой концентрации полимера в растворе и при большом молекулярном весе является дополнительным подтверждением приведенного выше положения о значительно меньшей степени асимметрии макромолекул белков по сравнению с макромолекулами других полимеров, применяемых для получения искусственных и синтетических волокон.

локна (искусственный шелк) представляет значительные затруднения.

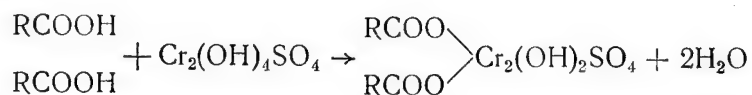
4. Сформованное белковое волокно подвергается дополнительной обработке — дублению. Эта операция необходима для получения волокна, обладающего относительно высокими механическими показателями, особенно для повышения прочности в мокром состоянии и устойчивости к действию повышенных температур. Сущность процесса дубления заключается в образовании химических связей между макромолекулами белка в результате обработки его бифункциональными или полифункциональными соединениями.

Для дубления белковых веществ необходимо применять полифункциональные соединения, реагирующие с реакционноспособными группами макромолекул белка — аминогруппами и иминогруппами или карбоксильными группами. Из полифункциональных соединений, реагирующих с аминогруппами, наибольшее практическое применение получили альдегиды, в частности формальдегид.

Реакция взаимодействия макромолекул белка с формальдегидом протекает по следующей схеме:



При применении для дубления солей многовалентных металлов, реагирующих с карбоксильными группами белка, реакция протекает по схеме:



где R — остаток аминокислоты.

Химические связи между макромолекулами могут быть образованы и при действии других полифункциональных реагентов. Вопрос о механизме процесса дубления и характере реагентов, используемых при проведении этого процесса, детально освещается в специальной монографии [1].

В результате дубления изменяются физико-химические и механические свойства волокна: повышается прочность волокна, уменьшается потеря прочности в мокром состоянии, резко снижается растворимость белка, уменьшается усадка волокна в горячей воде (рис. 132).

Чем большее количество формальдегида применено для обработки волокна, тем больше химических связей образуется между макромолекулами и меньше усадка волокна.

Дубление волокон формальдегидом обычно осуществляется в несколько стадий: а) начальная стадия — дубление в прядильной ванне, б) предварительное дубление и в) окончательное дубление.

Разделение процесса дубления на ряд стадий объясняется тем, что сформованное белковое волокно в большинстве случаев подвергается дополнительному вытягиванию. Такому вытягиванию подвергается обычно волокно, в котором имеется небольшое число химических связей между макромолекулами. При увеличении числа этих связей затрудняется возможность перемещения макромолекул, а тем самым затрудняется и вытягивание волокна.

Общее количество формальдегида, вводимого в волокно в процессе дубления, составляет 2—3% от веса волокна.

Количество формальдегида, вводимого в волокно в процессе дубления, и характер взаимодействия его с аминок- и иминогруппами белка зависят от условий проведения процесса, в частности от pH среды. Чем ниже pH, тем быстрее, но менее равномерно происходит взаимодействие формальдегида с белком. В большинстве случаев для повышения равномерности взаимодействия обработку волокна формальдегидом осуществляют при $\text{pH} = 4 \div 5$.

5. Вытянутое и обработанное формальдегидом белковое волокно недостаточно устойчиво к действию повышенных температур и особенно к действию горячей воды.

Волокно и получаемые из него изделия при действии горячей воды значительно теряют в прочности и усаживаются. Так, например, казеиновое волокно после нагревания до 100° теряет 70—80% прочности и усаживается на 40%. Одновременно значительно повышается хрупкость волокна, а иногда волокно даже рассыпается в порошок. Поэтому крашение и вообще обработка белковых волокон в водных растворах при высоких температурах не представляются возможными.

Для устранения этого существенного недостатка и увеличения устойчивости белкового волокна к действию горячей воды предложено подвергать волокно дополнительным обработкам, из которых представляют известный интерес следующие: а) ацетилирование волокна, б) дополнительная обработка волокна формальдегидом в кислой среде, в) обработка волокна хромовыми солями.

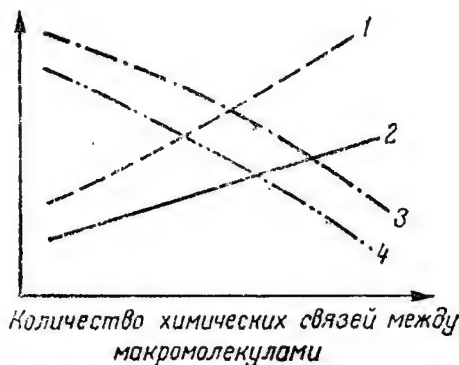


Рис. 132. Влияние дубления на свойства белкового волокна:

1 — прочность в мокром состоянии; 2 — прочность в сухом состоянии; 3 — растворимость; 4 — усадка в горячей воде

Все эти операции имеют целью понижение гидрофильности волокна введением в макромолекулу белка различных гидрофобных групп или образованием дополнительных химических связей между макромолекулами путем взаимодействия применяемых реагентов со свободными аминогруппами или иминогруппами молекулы белка.

3. КАЧЕСТВО ИСКУССТВЕННЫХ БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН

Качество искусственных белковых волокон характеризуется следующими показателями:

1. Белковые волокна имеют низкую прочность в сухом состоянии. Как правило, разрывная длина этих волокон не превышает 9—10 км. Только у зеиновых волокон разрывная длина волокна доходит до 13 км.

2. Прочность белковых волокон в мокром состоянии значительно снижается. Искусственное белковое волокно, задубленное формальдегидом, теряет в мокром состоянии до 70 % прочности. Соответственно, разрывная длина этого волокна в мокром состоянии не превышает 3,5—4 км. Путем специальных обработок можно уменьшить потерю прочности волокна в мокром состоянии до 50 % от прочности в сухом состоянии, однако применение этих обработок усложняет технологический процесс производства.

Указанные факты значительно снижают потребительскую ценность белковых волокон и ограничивают области их применения.

3. Существенным недостатком искусственных белковых волокон является их невысокая устойчивость к действию повышенных температур и, особенно, горячей воды. При обработке кипящей водой прочность волокна значительно снижается и одновременно происходит сильная усадка волокна.

4. Белковое волокно обладает высокими эластическими и теплоизоляционными свойствами. Гидрофильность задубленных белковых волокон почти такая же, как и природных волокон — шерсти и натурального шелка. Следовательно, по этим показателям, имеющим большое значение для определения эксплуатационной и потребительской ценности волокон и получаемых из них изделий, искусственное белковое волокно наиболее приближается к шерсти.

5. Удлинение при разрыве белкового штапельного волокна составляет 35—40 % в сухом состоянии и увеличивается до 45—50 % в мокром состоянии. По этому показателю искусственные белковые волокна также приближаются к шерсти.

6. Удельный вес искусственных белковых волокон ниже, чем целлюлозных волокон, и составляет 1,25—1,3.

7. Искусственные белковые волокна окрашиваются теми же красителями, что и природные белковые волокна. Необходимо учитывать, что искусственные белковые волокна недостаточно термостойки, и поэтому крашение их должно проводиться при более низкой температуре, чем крашение природных белковых волокон.

4. ОТДЕЛЬНЫЕ ТИПЫ ИСКУССТВЕННЫХ БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН

Казеиновое волокно

В производственных условиях искусственные белковые волокна были впервые получены с применением казеина в качестве исходного материала. В период 1936—1940 гг. в некоторых странах было построено несколько небольших заводов по производству казеинового штапельного волокна и предполагалось еще более широкое развитие этого производства. Однако после окончания второй мировой войны производство казеинового волокна не получило дальнейшего развития. В настоящее время это волокно производится в небольших количествах под названием меринова (Италия), фибролан (Англия), аралак (США).

Основными недостатками казеинового волокна являются:

1) необходимость использования пищевых продуктов (молоко) для выделения казеина;

2) низкие механические свойства получаемого волокна.

Указанные обстоятельства, наряду с выявившимися возможностями производства искусственных белковых волокон из других, более доступных видов сырья и получения белкового волокна, превосходящего по механическим свойствам казеиновое волокно, привели к тому, что удельный вес казеинового волокна в производстве искусственных белковых волокон значительно снизился. В настоящее время нет оснований предполагать, что производство искусственных белковых волокон, если оно получит широкое развитие, пойдет по пути использования казеина в качестве исходного сырья.

Казеин является составной частью молока, в котором он находится в виде кальциевой соли. Содержание казеина в молоке составляет 3—4 % от веса молока. По аминокислотному составу казеин довольно близко подходит к шерсти, отличаясь от нее значительно меньшим содержанием цистина. Для выделения казеина используют снятое молоко (обрат), получающееся после отделения жиров путем сепарирования молока. Казеин может быть выделен из молока действием кислот (соляной или уксусной) или сычужного фермента. В зависимости от условий выделения различают кислотный и сычужный казеин. Так как при выделении казеина кислотой происходит разложение кальциевой соли поли- α -аминокислоты, то кислотный казеин содержит меньше золы и поэтому более пригоден для получения волокна.

Казеин, используемый для производства искусственного белкового волокна, должен полностью растворяться в разбавленных растворах щелочи, образуя вязкие концентрированные растворы, содержать возможно меньше золы (для кислотного казеина зольность должна быть ниже 2—3 %), жиров (содержание жиров зависит от тщательности сепарирования молока и не должно превышать 2—3 % от веса казеина) и минимальное количество механических загрязнений.

Ниже приведены основные параметры технологического процесса производства казеинового волокна.

Прядильный раствор содержит 16—20 % казеина, 0,5—1 % едкого натра или аммиака. Во избежание загнивания раствора иногда при растворении добавляют 0,025 % пиридина, ацетата ртути или других антисептиков. Прядильный раствор фильтруют три раза и отстаивают для удаления воздуха. Для формования применяются прядильные ванны различного состава. Так, например, применяется ванна, содержащая 10 % H_2SO_4 и 20—22 % Na_2SO_4 . Температура формования 20—25°. Сформованное волокно подвергается предварительному дублению в ванне, содержащей наряду с формальдегидом значительное количество солей (для уменьшения набухания волокна). Для предварительного дубления применяется ванна следующего состава: 10 % Na_2SO_4 , 10 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 5 % формальдегида. В этой же ванне может проводиться вытягивание волокна на 100—500 %. Процесс вытягивания может осуществляться и в отдельном аппарате, после предварительного дубления. Если предварительное дубление проводится солями алюминия и других многовалентных металлов, то волокно после вытягивания пропускают через 20—30 %-ный раствор ацетата натрия при $\text{pH}=6$. В результате обменной реакции образуется основная соль алюминия, которая обуславливает дополнительное дубление волокна. Разрывная длина получаемого казеинового волокна составляет 9—10 км при удлинении до 50 %.

В последнее время были проведены интересные опыты по выяснению влияния молекулярного веса и степени асимметрии макромолекул казеина на свойства получаемого волокна. С этой целью были выделены из исходного казеина две фракции — так называемые α - и β -казеин, значительно отличающиеся между собой по молекулярному весу и степени асимметрии макромолекул и, соответственно, по растворимости и вязкости растворов. Так, например, молекулярный вес β -казеина составлял 350 000, в то время как молекулярный вес α -казеина, выделенного из того же препарата, не превышал 75 000—100 000.

В исходном казеине содержится 75 % α -казеина и 25 % β -казеина.

Из каждой фракции казеина в одних и тех же условиях было сформовано волокно, которое подвергалось последующему вытягиванию и дублению.

Полученные результаты показали, что значительное повышение молекулярного веса казеина не приводит к заметному улучшению свойств волокна. Так, например, волокно, получаемое из β -казеина (из фракции, имеющей в 3—4 раза более высокий молекулярный вес), имело всего на 15—20 % более высокую прочность, чем волокно, изготовленное из α -казеина.

Волокно из зеина

Искусственное белковое волокно этого типа начало производиться в промышленных условиях в 1948—1949 гг. Зеин находится в значительных количествах в маисовой муке (30—35 % от веса маиса). Это один из немногих белков, растворимых в органических

растворителях. Указанное свойство зеина дает возможность выделять зеин из муки экстракцией органическими растворителями в условиях, при которых остальные компоненты, находящиеся в муке, не извлекаются и, следовательно, не загрязняют зеин.

Выделение зеина из маисовой муки осуществляется экстрагированием его изопропиловым спиртом при повышенной температуре [2] и последующим осаждением из раствора водой. Необходимость применения органических растворителей для выделения белка является существенным недостатком этого метода. Выделенный зеин растворяется в разбавленном растворе щелочи ($\text{pH} = 11,3 \div 12,7$). Получается вязкий прядильный раствор, к которому добавляется небольшое количество мочевины (для частичной денатурации белка) и формальдегида. Прядильный раствор имеет следующий состав: 13% зеина, 0,3—0,4% NaOH , 0,5% формальдегида и 1,5% мочевины. Раствор оставляют стоять на 48—72 часа. При этом вязкость раствора сильно увеличивается, по-видимому, вследствие повышения степени асимметрии макромолекул в результате действия мочевины. Раствор, находящийся в состоянии, близком к застудневанию, поступает на формование. Для формования применяется прядильная ванна следующего состава: 4,7% H_2SO_4 , 3,1% CH_3COOH и 4,5% ZnSO_4 . Состав этой ванны и принцип подбора отдельных компонентов недостаточно обоснованы. Полученный жгут подвергают предварительному дублению в ванне, содержащей 10% формальдегида, 5% Na_2SO_4 и 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в течение 30 мин., затем волокно вытягивают на 200—300% и дополнительно обрабатывают формальдегидом или другими реагентами с целью повышения устойчивости волокна к действию горячей воды. Максимальное связывание формальдегида имеет место при $\text{pH} = 1$ и применении при дублении в качестве катализатора хлористого аммония. Условия дубления зеинового волокна формальдегидом несколько отличаются от условий дубления других белковых волокон, так как в макромолекуле зеина нет свободных аминогрупп и формальдегид взаимодействует только с иминогруппами.

Разрывная длина зеинового волокна составляет 10—13 км. В мокром состоянии прочность этого волокна понижается не больше чем на 50—55%. Удлинение волокна в сухом состоянии 35—40%, в мокром — 50%. В отдельных случаях удавалось получить волокно с разрывной длиной до 15 км в сухом состоянии и 6 км в мокром состоянии.

Из всех искусственных белковых волокон зеиновое волокно имеет в настоящее время наибольшие перспективы в отношении его дальнейшего промышленного производства. Наличие широкой сырьевой базы, относительно высокая прочность волокна, высокие эластические свойства, положительные результаты переработки этого волокна в смеси с хлопком или вискозным волокном (при наличии в смеси 30—40% зеинового волокна) определяют целесообразность промышленного производства этого волокна. Основным недостатком зеина является, как уже указывалось, необходимость использования органических растворителей для извлечения зеина из маисовой муки.

Возможно, что при хорошо организованной регенерации растворителя это обстоятельство не будет препятствовать развитию производства зеинового волокна.

Волокно из белка земляного ореха

В последние годы получило некоторое применение волокно, изготовляемое из белка земляного ореха. Это волокно вырабатывается с 1951 г. в Англии в количестве 3—4 тыс. т в год под названием ардиль. В земляном орехе содержится 25—28% белков, которые извлекаются при обработке его 0,1—0,2%-ным раствором соды (рН=8). Прядильный раствор содержит 20—30% белка и 0,5% едкого натра. Иногда для повышения степени асимметрии макромолекул белка выделенный белок растворяют в 30%-ном растворе мочевины, что связано, однако, с значительным увеличением расхода реагентов.

Волокно ардиль производится по следующей схеме:

- 1) формование волокна в ванне, содержащей 100 г/л H_2SO_4 и 430 г/л Na_2SO_4 , при 45—50°;
- 2) промывка в растворе NaCl (100 г/л) при 40—50°;
- 3) обработка раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (220 г/л).

После отжима на вальцах волокно подвергается дублению в закрытых котлах раствором, содержащим 30% формальдегида и 150 г/л сернокислого алюминия (для уменьшения набухания волокна), в течение 5 час. при 50°. В ряде случаев в тех же котлах проводится повторная обработка формальдегидом (40% формальдегида и 220 г/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) при 70° с целью повышения количества связанного формальдегида. В результате указанных обработок волокно связывает около 2% формальдегида.

Показатели механических свойств волокна ардиль в основном те же, что и казеинового волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
2. Fröhlich, Mell. Text., 31, 663 (1950).

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

**МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА
СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

Глава XVIII

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОИЗВОДСТВЕ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Промышленное производство синтетических волокон, начатое всего 15—20 лет назад, является важнейшим и принципиально новым этапом в развитии производства химических волокон. Получение синтетических волокон значительно расширяет сырьевые ресурсы для производства химических волокон и, главное, создает реальные условия для выработки изделий и материалов с новыми свойствами, которые не могут быть достигнуты при применении природных и искусственных волокон. Этим обстоятельством объясняется бурное развитие производства синтетических волокон. В табл. 74 приведены данные о динамике мирового производства синтетических волокон.

Таблица 74

Мировое производство синтетических волокон [1]

Годы	1940	1950	1953	1955	1956
Производство в тыс. т	2,5	68	152	305	356

Как видно из данных таблицы, за 15 лет производство синтетических волокон увеличилось с 2,5 до 305 тыс. т; за последние 6 лет это увеличение составило около 290 тыс. т.

В Советском Союзе за период с 1956 по 1960 г. предусмотрено увеличение производства синтетических волокон в 5 раз.

Несмотря на такие темпы роста, производство синтетических волокон все еще находится только в начальной стадии развития. Число типов синтетических волокон, вырабатываемых в опытном или производственном масштабе, непрерывно увеличивается, изменяются и совершенствуются методы получения этих волокон, расширяются области их применения. Если в 1952 г. было известно 10—12 типов синтетических волокон, то в 1956 г. в опытных или производственных условиях вырабатывалось уже свыше 20 типов этих волокон.

Организация промышленного производства синтетических волокон является результатом длительных систематических исследований больших коллективов ученых, конструкторов и технологов, работающих в различных странах в многочисленных лабораториях, предприятиях химического волокна, научно-исследовательских институтах и высших учебных заведений.

Классификация синтетических волокон может быть проведена по различным признакам. Наиболее целесообразно разделять эти волокна, как предложил В. В. Коршак [2], исходя из особенностей химического строения макромолекул полимеров и условий их переработки, на две группы: а) гетероцепные волокна и б) карбоцепные волокна.

К гетероцепным относятся волокна, полученные из полимеров, макромолекулы которых, кроме атомов углерода, содержат в основной цепи атомы кислорода, азота, серы и других элементов. Эти полимеры получают, как правило, путем реакции поликонденсации или превращения циклов в линейные полимеры. Формование гетероцепных волокон осуществляется из расплава.

К карбоцепным относятся волокна, получаемые из полимеров, макромолекулы которых содержат в основной цепи только атомы углерода. Эти полимеры получают реакцией цепной полимеризации. Формование карбоцепных волокон проводится из растворов или из полимера, находящегося в пластическом состоянии.

1. РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Впервые производство синтетических волокон было начато в середине 30-х годов. Для этого производства были использованы некоторые типы карбоцепных синтетических полимеров, в частности сополимер винилхлорида и винилацетата (волокно виньон), поливиниловый спирт и хлорированный поливинилхлорид (волокно ПЦ). Формование этих волокон осуществлялось из растворов по сухому или мокрому способу и не было связано с каким-либо принципиальным изменением технологического процесса, применявшегося для получения искусственных волокон, в частности ацетатного волокна. Производство этих волокон не получило, однако, широкого развития.

В 1938—1939 гг. после длительной лабораторной и опытной разработки начинается промышленное производство первого типа гетероцепных синтетических волокон — полиамидного волокна найлон. Производство этого волокна, обладающего рядом новых, исключительно ценных свойств, потребовало разработки принципиально новых методов формования волокна — не из растворов, а из расплава. После завершения технологической разработки и аппаратурного оформления метода получения этого волокна производство полиамидного волокна в США, а затем и в других странах получило очень широкое развитие.

В конце 40-х годов начинается промышленное производство второго типа синтетического гетероцепного волокна — полиэфирного

волокна терилен, также получившее за последние годы широкое распространение в различных странах.

После того как в 1942—1944 гг. в результате длительных исследований был найден растворитель для полиакрилонитрила, создалась возможность организации промышленного производства этого высококачественного синтетического карбоцепного волокна. В настоящее время производство волокон из полимеров и сополимеров акрилонитрила составляет несколько десятков тысяч тонн в год.

В последние 2—3 года разработаны методы получения новых типов синтетических волокон, в частности волокон из фторсодержащих полимеров, использование которых имеет очень важное значение для ряда отраслей народного хозяйства, и волокон из так называемых изотактических полимеров. В ближайшие годы, по-видимому, будут применяться в производственных условиях принципиально новые способы формования карбоцепных волокон из латексов и из суспензий.

В табл. 75 приведены схематически основные этапы в развитии производства синтетических волокон.

Т а б л и ц а 75

Основные этапы в развитии производства синтетических волокон

Годы	Волокно	Страна
1934—1936	Волокно из хлорированного поливинилхлорида	Германия
1932—1934	Волокно из сополимера винилхлорида и винилацетата (виньон)	США
1932—1938	Волокно нейлон. Синтезирован новый класс высокомолекулярных соединений — полиамидов и разработан новый метод формования волокон из расплава	США
1938—1940	Волокно перлон. Получен новый класс полиамидов	Германия
1940—1946	Волокно терилен. Использован новый класс гетероцепных полиамидов	Англия
1942—1950	Волокно из поливинилового спирта (куралон)	Япония
1942—1951	Полиакрилонитрильное волокно. Найден новый технически приемлемый растворитель для полиакрилонитрила	Германия, США
1952—1955	Волокно энант. Получен новый тип полиамидного волокна	СССР
1954—1956	Волокно тефлон. Предложен новый метод формования волокна	США
1954—1956	Волокно фторлон. Получен новый тип волокна из фторсодержащих полимеров	СССР
1955—1956	Волокно из кристаллического полиэтилена и полипропилена. Предложен новый метод синтеза полимеров	США, Италия

Объем мирового производства важнейших типов синтетических волокон в 1955 г. [1] составил (в тоннах): полиамидных — 175 000,

полиэфирных — 45 000, полиакрилнитрильных — 45 000, других — 40 000, итого — 305 000. Эти данные показывают, что из всех видов синтетических волокон в настоящее время основное значение имеют полиамидные волокна, объем производства которых составляет около 60 % от общего объема производства синтетических волокон. Производство трех важнейших видов синтетических волокон — полиамидных, полиэфирных и полиакрилнитрильных (из полимеров и сополимеров акрилнитрила) — превышает 85 % от общего производства всех синтетических волокон.

2. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Технологический процесс производства синтетических волокон существенно отличается от процесса производства основных видов искусственных волокон. В то же время производство гетероцепных волокон по отдельным стадиям процесса значительно отличается от производства карбоцепных волокон.

Производство всех видов синтетических волокон характеризуется следующими особенностями:

1. В процессе формирования синтетических волокон, осуществляемого по любому способу (из раствора, расплава или из размягченного полимера), химических изменений полимера не происходит. Получаемое волокно (кроме волокна из поливинилового спирта) по химическому составу идентично с исходным полимером. Поэтому при формировании волокна не выделяются побочные продукты и в технологическом процессе отсутствуют операции удаления с волокна солей и других примесей, как это имеет место при формировании большинства искусственных волокон (вискозного, медно-аммиачного, белкового). Исключение составляет только процесс удаления лактама из капронового волокна.

2. Все синтетические волокна подвергаются значительному вытягиванию (на 200—2000 %) с целью повышения комплекса механических свойств получаемых волокон. Вытягивание волокна проводится в процессе формирования на прядильной машине или, преимущественно, при последующей обработке при нормальной или повышенной температуре.

3. Все синтетические волокна (за исключением волокна тефлон) термопластичны. Поэтому в технологический процесс производства в большинстве случаев вводится операция терморелаксации (термофиксация) волокна. Эта операция обеспечивает повышение равномерности структуры волокна, увеличение его удлинения и значительное снижение усадки при повышенных температурах, в частности в горячей воде.

Основные отличия в методах производства гетеро- и карбоцепных волокон сводятся к следующему:

1. Все гетероцепные полимеры, используемые в настоящее время для производства волокон, обладают способностью плавиться без разложения. Поэтому формирование гетероцепных волокон осуществляется из расплава.

Карбоцепные полимеры не плавятся без одновременного разложения. Поэтому формование карбоцепных волокон проводится из растворов и в отдельных случаях (пока только при получении моноволокна) из размягченного термопластичного полимера.

2. Благодаря формованию гетероцепных волокон из расплава скорость их формования и, соответственно, производительность одного прядильного места значительно выше, чем при получении карбоцепных волокон.

3. Вытягивание сформованных гетероцепных волокон в виде нити проводится в большинстве случаев при нормальной температуре (полиамидные волокна) или при несколько повышенных температурах (полиэфирные волокна) в процессе крутки на крутильно-вытяжных машинах. Вытягивание карбоцепных волокон, как правило, осуществляют при температурах выше 100°.

4. Карбоцепные волокна, в макромолекулах которых имеется только один тип связи (C—C), более устойчивы к действию кислот и щелочей, чем гетероцепные волокна.

В табл. 76 схематически суммированы основные особенности производства гетероцепных и карбоцепных синтетических волокон.

Таблица 76

Основные особенности производства гетероцепных и карбоцепных волокон

Показатели	Гетероцепные волокна	Карбоцепные волокна
Исходное сырье	Фенол, бензол, циклогексан, параксилон	Этилен, ацетилен
Метод получения полимера	Поликонденсация, превращение циклов в линейный полимер	Цепная полимеризация
Характер растворителей при получении прядильного раствора	Растворители не применяются	Ацетон, вода, диметилформамид
Метод формования	Из расплава	Из раствора (иногда продавливанием размягченного полимера)
Скорость формования	600—1000 м/мин	20—60 м/мин по мокрому способу; 100—300 м/мин по сухому способу
Степень вытягивания	300—400%	200—2000%
Условия	При нормальной или повышенной температуре на крутильно-вытяжной машине	При повышенной температуре на прядильной машине или на вытяжном агрегате

ЛИТЕРАТУРА

1. Reyon, Zellwolle, № 2 (1956).
2. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1950.

ПРОИЗВОДСТВО ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ВОЛОКОН

Гетероцепные волокна — основной класс синтетических волокон, получивший наиболее широкое распространение. В 1955 г. производство гетероцепных волокон составляло свыше 70% от общего количества вырабатываемых синтетических волокон.

В настоящее время в производственных или в опытных условиях вырабатываются два типа гетероцепных синтетических волокон: 1) полиамидные волокна и 2) полиэфирные волокна.

Как уже указывалось выше, наибольшее применение получили полиамидные волокна. Это объясняется широкой сырьевой базой для их производства, ценными свойствами этих волокон и, в известной степени, тем, что методы получения исходных материалов и полимеров, а также процессы формования и последующей обработки разработаны для полиамидных волокон раньше и более детально, чем для других гетероцепных волокон.

В последние годы разработаны методы получения новых типов полиамидных волокон из новых видов сырья. Производство этих волокон, обладающих некоторыми специфическими свойствами, дает возможность расширить ассортимент вырабатываемых изделий.

Количество типов полиэфирных волокон, вырабатываемых в промышленных условиях, пока очень невелико. Значителен объем производства только волокон из полиэтилентерефталата.

Возможно, что в дальнейшем соотношение масштабов производства полиамидных и полиэфирных волокон существенно изменится.

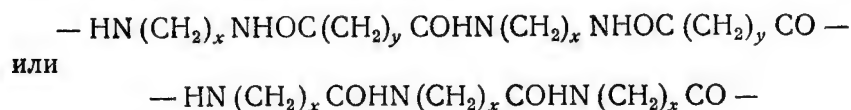
Полиуретановые волокна в настоящее время в производственных условиях не вырабатываются. По-видимому, в ближайшие годы производство этих волокон, не имеющих каких-либо существенных преимуществ перед полиамидными или полиэфирными волокнами и получаемых из менее доступных и более дорогих мономеров, чем другие типы гетероцепных волокон, не получит значительного развития.

Ниже приводятся основные данные об условиях получения и свойствах полиамидных и полиэфирных волокон.

Глава XIX

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Полиамидными волокнами называются синтетические волокна, получаемые из полимеров, макромолекулы которых имеют состав:



Соотношение между числом метиленовых групп и групп CONH (амидные связи) у полиамидов разных типов существенно различается.

Полиамидные волокна — это первый класс синтетических волокон, производство которых получило широкое промышленное развитие.

Организация промышленного производства этих волокон, так же как и других химических волокон, явилась результатом и итогом многолетней работы большого коллектива ученых и инженеров. Разработка методов получения синтетических гетероцепных полимеров, пригодных для формования волокон, была начата коллективом исследователей во главе с Уоллесом Карозерсом в 1929 г. в Вильмингтоне (США) [1].

В 1934 г. Карозерс получил полиамид из 9-аминононановой кислоты и впервые в мире сформовал из него синтетическое полиамидное волокно. В 1935 г. также в лабораторных условиях было получено волокно из полиамида, образующегося поликонденсацией гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, — волокно найлон. Потребовалось еще 3 года для разработки приемлемого в технологическом и аппаратурном отношении метода получения полимера и волокна найлон в производственных условиях. В 1938 г. было начато строительство первого завода по производству волокна найлон в Сифорде (США), и в 1939 г. этот завод был введен в эксплуатацию. В последующие годы производство полиамидного волокна типа найлон получило широкое развитие как в США, так и в других странах, которые приобрели патенты на производство этого волокна (Англия, Италия, Япония, Франция).

В это же время в других странах также были начаты исследовательские работы по синтезу полиамидов и получению из них волокон. В 1938 г. в Германии Пауль Шлак впервые получил полиамид нагреванием капролактама с хлористоводородной солью аминокaproновой кислоты, несмотря на то, что в работе Карозерса и Берхета [2], опубликованной в 1930 г., указывалось, что «полимеризация капролактама невозможна ни в присутствии, ни в отсутствие катализаторов». В 1939 г. на заводе полиамидного волокна в Лихтенберге (Берлин) было начато опытное производство полиамидного волокна перлон из поликапролактама. Независимо от работ немецких химиков, которые до 1945 г. не были известны, работы по получению полиамидов из поликапролактама и формированию волокна из этого полимера проводились в Советском Союзе (И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. А. Рымашевская, Э. В. Хаит) и в Чехословакии (О. Вихтерле). В период 1945—1950 гг. в Советском Союзе были проведены систематические исследования основных закономерностей процесса синтеза полиамидов, получаемых как путем полимеризации капролактама (И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. А. Рымашевская, Э. В. Хаит), так и методом поликонденсации (В. В. Коршак и его сотрудники). В последние годы большие работы по исследованию кинетики и термодинамики процесса превращения циклов в линейные полимеры были выполнены коллективом исследователей под руководством А. А. Стрепихеева, С. М. Скуратова и В. В. Боеводского.

В результате исследований, проведенных в период 1951—1955 гг. под руководством А. Н. Несмеянова, А. А. Стрепихеева и Р. Х. Фрейдлиной, в Советском Союзе разработан метод получения нового типа полиамида и полиамидного волокна (энант).

В настоящее время производство полиамидных волокон является многотоннажной, непрерывно развивающейся отраслью промышленности химических волокон. Полиамидные волокна используются во все больших количествах как для изготовления различных изделий широкого потребления, так и для производства разнообразных материалов для технических целей.

В табл. 77 приведены данные о динамике мирового производства этих волокон.

Т а б л и ц а 77

Мировое производство полиамидных волокон

Годы	1940	1945	1950	1955
Производство полиамидных волокон в т	2500	20 000	62 000	175 000

Как видно из этих данных, за 15 лет мировое производство полиамидных волокон увеличилось в 70 раз и достигло в 1955 г. 175 тыс. т.

За последние годы расширилось также и число типов полиамидных волокон, вырабатываемых в производственных и, особенно, в опытных условиях.

В настоящее время известны полиамидные волокна следующих типов:

1. Полиамидные волокна, получаемые из полимеров, обладающих регулярным строением:

а) волокна из поликапролактама — капрон (СССР), перлон (ГДР), силон (Чехословакия), нейлон 6 (США);

б) волокна из полиамида, образующегося поликонденсацией диамина (гексаметилендиамин) и дикарбоновой кислоты (адипиновая кислота), — нейлон 66 (США, Англия, Италия), анид (СССР);

в) волокна из полиамида, образующегося поликонденсацией гексаметилендиамина и себаценовой кислоты, — нейлон 6, 10 (США);

г) волокна из полиаминоундекановой кислоты — нейлон 11 (США), рильсан (Франция);

д) волокна из продукта поликонденсации аминокислот — энант (СССР).

2. Полиамидные волокна, получаемые из полимеров, не обладающих регулярной структурой:

а) волокна из продукта совместной поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина с капролактамом — эфтрелон (ГДР);

б) волокна из продукта совместной поликонденсации терефталевой кислоты и гексаметилендиамина с капролактамом — ветрелон (ГДР).

Непосредственно к полиамидным волокнам примыкают волокна из полиаминотриазолов, получаемые в последние годы в Англии.

Наиболее широкое распространение получили полиамидные волокна типа капрон и нейлон, объем производства которых составляет свыше 95% от общего количества вырабатываемых полиамидных волокон. Точных данных о соотношении между объемами производства волокон типа капрон и нейлон не имеется. По ориентировочным подсчетам, производство волокна из поликапролактама составляет 20—25% от общего количества вырабатываемых полиамидных волокон. Интересно отметить, что среди новых заводов полиамидных волокон, вводимых в эксплуатацию, все большее место занимают заводы полиамидного волокна, получаемого из поликапролактама. Даже в США, где был разработан и впервые освоен в промышленном масштабе метод получения волокна нейлон, в 1955 г. начато строительство трех новых заводов полиамидного волокна из поликапролактама [3].

Все полиамидные волокна формируются из расплава. Технологический процесс производства полиамидных волокон состоит из трех основных стадий:

1) синтез полимера;

2) формование волокна;

3) вытягивание, кручение и последующая обработка волокна.

В зависимости от химической природы и свойств полиамидов число и последовательность операций на каждой стадии технологического процесса и аппаратное оформление могут несколько изменяться.

В табл. 78 приведена схема технологического процесса получения полиамидного шелка типа капрон, нейлон и энант.

Таблица 78

Схема технологического процесса получения различных полиамидных волокон

Капрон	Нейлон (анид)	Энант
--------	---------------	-------

I. Получение полиамида

1. Плавление капролактама	1. Приготовление раствора соли АГ	1. Приготовление раствора аминоксантоновой кислоты
2. Полимеризация капролактама	2. Поликонденсация соли АГ	2. Поликонденсация аминоксантоновой кислоты

3. Получение ленты

4. Дробление ленты (получение крошки)

5. Экстракция низкомолекулярных фракций из крошки	5. Подсушивание крошки
6. Отжим крошки	
7. Сушка крошки	

II. Формование волокна из расплава

III. Вытягивание и отделка шелка

1. Предварительная крутка	
2. Вытягивание с круткой	
3. Окончательная крутка	
4. Обработка горячей водой с целью удаления низкомолекулярных фракций и фиксации волокна	4. Прогрев волокна или водная обработка (термофиксация)
	5. Отжим волокна
	6. Сушка волокна
	7. Перемотка волокна
	8. Сортировка

Не все из приведенных операций являются необходимыми. Например, как будет детально указано ниже, предварительная крутка волокна может быть в определенных условиях проведения процесса исключена.

Синтез полиамидов капрон и энант и формование из них волокна могут быть осуществлены по непрерывной схеме. При реализации этого варианта отпадают операции 3—7 при получении полиамида типа капрон и операции 3—5 при получении полимера энант.

Как правило, синтез полиамидов осуществляется на заводах синтетических волокон, а не на химических заводах, где вырабатываются соответствующие мономеры.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ *

Получение полиамида типа капрон (синтез поликапролактама)

Исходным материалом для синтеза поликапролактама является лактам ϵ -аминокапроновой кислоты — капролактама.

Капролактама может получаться из различных веществ по разным технологическим схемам. Доступность исходного сырья, простота методов производства капролактама, выход получаемых продуктов определяют масштабы производства капролактама, а тем самым поликапролактама и капронового волокна.

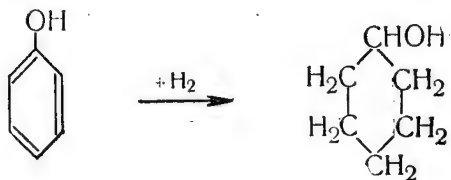
Ниже кратко излагаются основные методы получения капролактама.

Получение мономера. Сырьем для получения капролактама могут быть: а) фенол, б) бензол, в) циклогексан.

Наиболее освоено в производственных условиях получение капролактама из фенола. Однако использование других исходных веществ имеет большое значение для дальнейшего, более широкого развития производства этого типа полиамидов.

Получение капролактама из фенола. Получение капролактама из фенола осуществляется по следующей схеме:

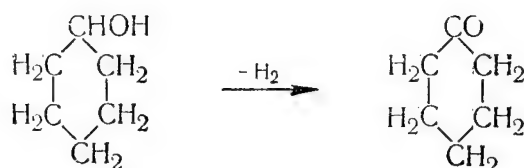
1. Фенол гидрированием превращается в циклогексанол:



Процесс гидрирования осуществляется каталитически при давлении 15—20 ат и температуре 135—150°; катализатор — никель; выход продукта — 95% от теоретического.

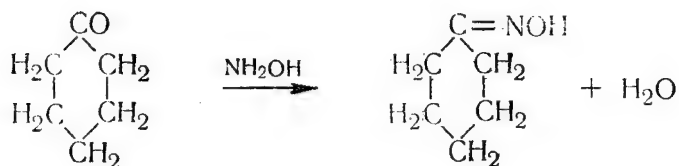
* Более детальные данные об условиях проведения отдельных операций при получении полиамидов и формовании из них волокон см.: Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, перевод с немецкого, Гизлегпром, 1956; Г. Хопф, Е. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, перевод с немецкого, Госхимиздат, 1957.

2. Циклогексанол подвергается дегидрированию, в результате которого образуется кетон — циклогексанон:



Дегидрирование проводится при 400—450° и нормальном давлении. Катализатор — сплав цинка с железом (90 : 10). Конверсия циклогексанона за один проход составляет 70—80 %. Полученная смесь циклогексанона и циклогексанола разделяется дистилляцией. Выход циклогексанона — 92—94 % от теоретического.

3. В результате взаимодействия с гидроксиламином циклогексанон превращается в оксим циклогексанона:

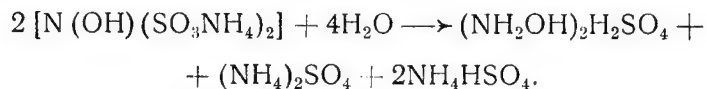


Оксимирование производится при 20° действием сернокислого гидроксиламина; в процессе реакции при нейтрализации аммиаком выделяющейся серной кислоты температура повышается до 90°. Реакция протекает без катализаторов, выход оксима циклогексанона — 90—93 % от теоретического.

Сернокислый гидроксилламин получается в результате взаимодействия раствора бисульфита аммония и сернистого газа с нитритом аммония. В первой стадии реакции образуется дисульфонат гидроксиламина по схеме:

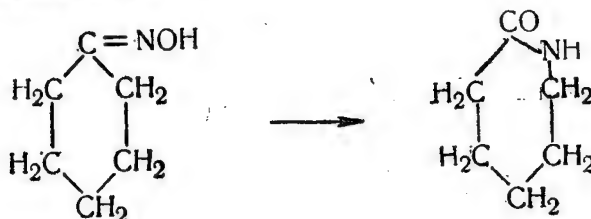


Дисульфонат гидроксиламина при повышенной температуре гидролизуется, образуя сульфат гидроксиламина:



4. При действии на оксим циклогексанона концентрированной серной кислотой (96—98 %-ной) или, что более целесообразно, 15—25 %-ным олеумом происходит перегруппировка (изомеризация)

оксима циклогексанола в лактам ϵ -аминокапроновой кислоты (изо-
ксим циклогексанола) *:

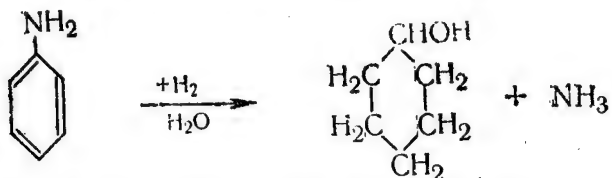


Процесс изомеризации протекает очень быстро. Эта реакция сильно экзотермична, и поэтому необходимо охлаждение, чтобы температура в процессе реакции не поднималась выше 80—85°. В производственных условиях процесс изомеризации осуществляется непрерывно.

5. По окончании изомеризации серная кислота, находящаяся в реакционной смеси, нейтрализуется водным раствором аммиака или едкого натра при охлаждении. При этом образуются два слоя: нижний слой — насыщенный раствор солей, и верхний слой, имеющий следующий состав — 63 % лактама, 33 % воды, 4 % солей. Лактам, находящийся в верхнем слое, сливается и затем очищается от примесей двукратной дистилляцией под вакуумом (температура кипения лактама при остаточном давлении 10 мм 120°).

При работе по этой схеме из 1 кг фенола получается 0,6—0,65 кг капролактама.

Получение капролактама из бензола и непосредственно из циклогексана. Использование бензола для производства капролактама может быть осуществлено через анилин или через циклогексан. Из анилина капролактама получают по следующей схеме: а) при нитровании бензола образуются нитробензол, б) нитробензол восстанавливают до анилина, в) анилин гидрируют над никелем в присутствии паров воды при 200—225°. В результате гидрирования и последующего отщепления аммиака при действии воды получается циклогексанол по схеме:



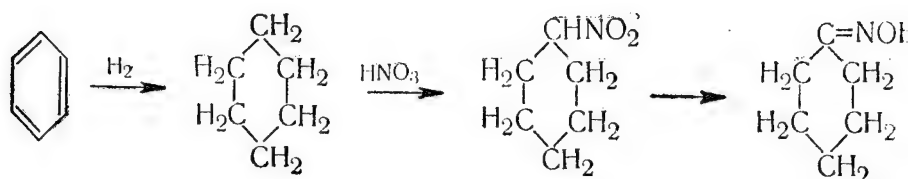
Практически получается смесь примерно следующего состава: 60—65 % циклогексанола, 20 % анилина, 5 % циклогексиламина, 5—10 % других примесей. Циклогексанол отделяется дистилляцией от других продуктов, которые используются для повторной обра-

* О механизме этой реакции см. И. Л. Кнунянц и Б. П. Фабричный, «Успехи химии», 18, 633 (1949).

ботки. Полученный циклогексанол перерабатывается в капролактамы по указанной выше схеме.

Этот метод может представлять практический интерес при наличии достаточных ресурсов анилина.

Капролактамы могут быть получены из бензола и через циклогексан и нитроциклогексан:



Гидрированием бензола получают циклогексан, при нитровании которого образуется нитроциклогексан. Путем частичного каталитического восстановления нитроциклогексана получают оксим циклогексанона, превращаемый обычными методами в капролактамы.

Циклогексан может быть выделен и из нефти (особенно много циклогексана содержится в бакинской нефти). Для получения капролактама циклогексан может быть подвергнут не только нитрованию, но и окислению. При этом получается циклогексанол, который перерабатывается в капролактамы по обычной схеме. Окисление циклогексана производится кислородом воздуха при давлении 20 ат и температуре $120-140^\circ$ в присутствии 0,05% нафтената кобальта в качестве катализатора. В результате окисления получают смесь циклогексанола и циклогексана и некоторое количество побочных продуктов. Оптимальная конверсия циклогексана за один проход составляет 15—20%.

Получение капролактама из циклогексана представляет большой интерес и значительно расширяет сырьевую базу для производства полиамидных волокон.

В последние годы в Советском Союзе разработаны новые, более рациональные и экономичные методы получения капролактама. Осуществление этих методов в производственных условиях обеспечивает целесообразность дальнейшего, еще более широкого развития производства волокна из поликапролактама.

Капролактамы плавятся при $69-71^\circ$; при нормальном давлении они кипят при 258° . Характерной особенностью лактама является его растворимость почти во всех растворителях, как полярных, так и неполярных. Капролактамы растворяются в воде и в бензоле, в ацетоне и в петролейном эфире, в растворах кислот и солей.

Капролактамы, применяемые для производства синтетического волокна, должны удовлетворять ряду требований, основное из которых — отсутствие механических загрязнений и химических примесей. При испытании капролактама определяют его температуру плавления, которая должна быть вполне точной, растворимость в воде (препарат лактама должен полностью растворяться в воде, образуя

прозрачный раствор) и наличие примесей, обладающих восстановительной способностью.

Стандартом (ГОСТ 7850—55) предусмотрены следующие нормативы на капролактамы, применяемый для производства синтетического волокна:

Перманганатное число в сек., не менее	150
Летучие основания в мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 на 100 г капролактама, не более	3
Температура затвердевания в °, не менее	68,5
Влажность в %, не более	0,2
Прозрачность 25%-ного водного раствора в см, не менее	100
Механические примеси в %, не более	0,00075

Перманганатное число характеризует содержание в капролактаме примесей, обладающих восстановительной способностью.

Для определения перманганатного числа готовят раствор 1 г капролактама в 100 мл дистиллированной воды и добавляют к этому раствору 1 мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$. Определяют время, через которое раствор примет окраску, идентичную с цветом стандартного раствора (2,5 г $Co(NO_3)_2 + 0,01$ г $K_2Cr_2O_7$ в 1 л раствора).

Чем меньше в лактаме примесей, обладающих восстановительной способностью, тем медленнее исчезает окраска раствора лактама после добавления к нему раствора $KMnO_4$.

Содержание летучих оснований определяется расходом 0,1 н. раствора H_2SO_4 (в мл) на титрование летучих оснований, содержащихся в 100 г исследуемого капролактама.

Характер примесей в капролактаме и влияние их на процесс полимеризации и свойства получаемого полимера до настоящего времени подробно не изучены. Выяснение этого вопроса представляет большой интерес.

Полимеризация капролактама. Получение высокомолекулярного полиамида путем превращения циклического соединения — капролактама — в полимер является наиболее характерным примером нового типа реакции синтеза полимеров — превращения циклов в линейные полимеры. Эта реакция была детально исследована советскими учеными [4, 5].

Реакция превращения циклов в линейные полимеры подробно рассматривается в курсе химии высокомолекулярных соединений. Поэтому здесь мы ограничимся только кратким изложением основных положений, знание которых необходимо для понимания механизма реакции и разработки технологического процесса получения полиамида:

1. Основные закономерности синтеза полимеров путем полимеризации циклов существенно отличаются от закономерностей двух других методов синтеза полимеров — реакции цепной полимеризации и реакции поликонденсации.

В отличие от других методов синтеза полимеров, при полимеризации неустойчивых гетероциклов не происходит образования или исчезновения химических связей в молекуле, а имеет место лишь превращение химических внутримолекулярных (циклических) свя-

зей в линейные связи. Одновременно в результате полимеризации значительно уменьшается число молекул в системе.

2. Превращение гетероциклов в линейные полимеры может быть осуществлено не для всех циклических соединений. Возможность этого превращения определяется термодинамической устойчивостью (напряженностью) циклов. Последняя изменяется в зависимости от ряда факторов, основными из которых являются число звеньев и характер функциональных групп в цикле. Чем больше напряженность цикла, тем меньше его термодинамическая устойчивость и тем легче и полнее цикл превращается в линейный полимер.

3. Возможность получения полимера определяется в большинстве случаев числом звеньев в цикле [6]. Соединения, содержащие трехчленный цикл (окись этилена, этиленимин), легко полимеризуются, образуя высокомолекулярные продукты. Четырехчленные и пятичленные гетероциклы не напряжены, и получение из них полимеров затруднительно*. Циклические мономеры с числом звеньев восемь и выше при соответствующих условиях проведения процесса полностью превращаются в полимеры. Семичленные циклы, к которым относится капролактam, также полимеризуются, однако процесс полимеризации идет не до конца и в полученном полимере всегда содержится некоторое количество мономера. Это усложняет отдельные стадии технологического процесса получения полиамида капрон и капронового волокна**.

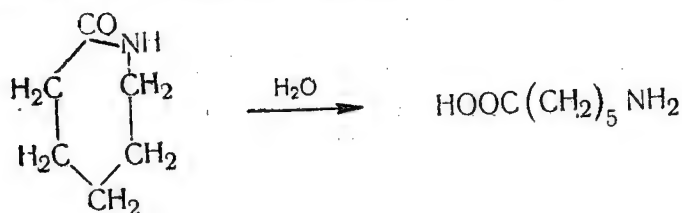
4. При одном и том же числе звеньев в цикле возможность полимеризации мономера и количественное соотношение полимера и мономера в получаемом продукте в значительной степени зависят от наличия и характера боковых групп в цикле. Введение боковых групп понижает напряженность цикла, изменяет энтропию системы и тем самым уменьшает способность мономера к полимеризации. Так, например, как показали Роговин, Стрепихеев и Прокофьева [8], при введении метильных групп в молекулу капролактама (С-метил-капролактam) скорость полимеризации понижается и одновременно увеличивается содержание мономера в полученном полиамиде.

5. Механизм превращения капролактама в полимер еще не вполне выяснен. По мнению Роговина, Кнуянца, Рымашевской и Хаит [4], наиболее вероятно, что этот процесс протекает по типу реакции ступенчатой полимеризации по следующей схеме:

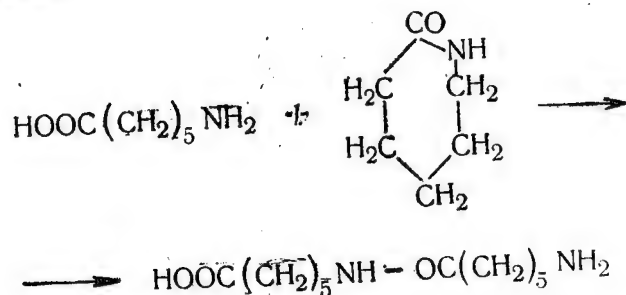
* В последнее время была показана [7] возможность полимеризации в определенных условиях в присутствии щелочей или амида натрия пяти- и шестичленных лактамов.

** Указанные закономерности относятся в основном к циклическим соединениям, содержащим только метиленовые группы. Введение в молекулу циклического соединения, в боковую цепь, других функциональных групп (ОН, ОСН₃ и др.) может значительно изменить устойчивость цикла. Систематическое изучение вопроса о влиянии химического строения циклических соединений на их термодинамическую устойчивость до настоящего времени не проведено.

а) в начальной стадии реакции в результате взаимодействия мономера с водой (активатор) образуется аминокaproновая кислота:



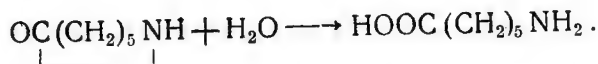
б) аминокaproновая кислота реагирует с капролактамом и образуется димер:



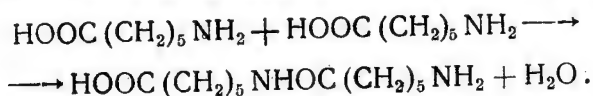
в) молекула димера реагирует с молекулой капролактама с образованием тримера, и т. д., вплоть до образования полимера со степенью полимеризации, определяемой условиями проведения реакции.

Эта схема реакции выдвигается также Скуратовым, Стрепихевым, Воеводским и Канарской [9] на основании детальных термодинамических, термохимических и кинетических исследований. Наиболее медленной стадией процесса превращения капролактама в полимер является первая стадия — образование аминокaproновой кислоты при взаимодействии капролактама с активатором. Поэтому полиамид образуется гораздо быстрее при применении в качестве исходного продукта не капролактама, а аминокaproновой кислоты.

Возможна, однако, и другая схема реакции, согласно которой в начальной стадии процесса также образуется аминокaproновая кислота:



Молекулы аминокaproновой кислоты реагируют между собой по поликонденсационному механизму с образованием димера:

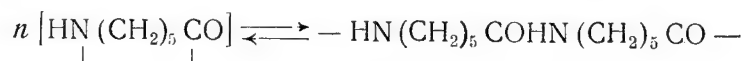


Выделяющаяся вода снова реагирует с капролактамом с образованием аминокaproновой кислоты, которая вступает в реакцию поликонденсации с димером, и т. д., вплоть до образования полимера.

Эта схема, не изменяющая общего представления о характере реакции, однако, менее вероятна и не подтверждается экспериментальными данными.

6. Капролактамы превращаются в полимер только при высокой температуре в присутствии активаторов или катализаторов. В отсутствие этих реагентов процесс полимеризации не имеет места.

7. Реакция образования полимера капролактама является равновесной и обратимой. В получаемом полиамиде всегда устанавливается равновесие между полимером и мономером:



Чем выше температура реакции и чем ниже концентрация мономера в реакционной смеси (при полимеризации в растворе), тем выше содержание мономера в продукте реакции при достижении равновесия.

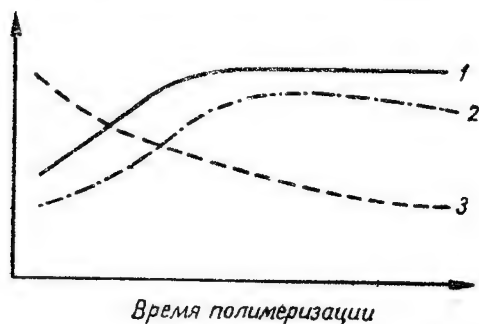


Рис. 133. Влияние времени полимеризации капролактама на выход и свойства полимера:

1 — выход полимера; 2 — молекулярный вес полимера; 3 — содержание мономера в поликапролактаме

8. Присутствие кислорода и других окислителей вызывает при повышенной температуре побочные процессы окисления и разложения полимера, но не влияет на скорость превращения циклов в полимер. Скорость полимеризации капролактама в присутствии воздуха и в среде инертного газа одинакова.

Основные параметры процесса полимеризации капролактама. Основными параметрами процесса полимеризации являются:

а) время, б) температура, в) количество и характер активатора или катализатора, г) количество и характер стабилизатора, д) характер среды.

Время полимеризации. Влияние времени полимеризации на выход и свойства получаемого полимера схематически показано на рис. 133. С увеличением времени полимеризации увеличивается выход полимера (до достижения равновесия) и одновременно повышается его молекулярный вес.

Время, требующееся для полимеризации капролактама, тем меньше, чем выше температура и чем больше количество активатора, применяемого для реакции. Большое влияние на скорость процесса оказывает состав активатора или катализатора. Изменяя со-

став активатора или катализатора, можно в десятки раз изменять скорость реакции.

Характерной особенностью реакции полимеризации капролактама является, как показали Скуратов, Стрелихеев, Воеводский и Канарская [9], наличие начального индукционного периода, в течение которого происходит постепенный гидролиз капролактама. При температуре полимеризации 230—260° величина индукционного периода при применении воды в качестве активатора составляет 30—40 мин. Реакция полимеризации капролактама по окончании индукционного периода протекает автокаталитически. Это объясняется, по-видимому, тем, что функциональные группы аминокислоты (NH_2 - и COOH -группы), так же как и вода, ускоряют раскрытие цикла капролактама [10]. Максимальная скорость реакции имеет место при превращении в полимер 40—42% мономера [11].

Температура полимеризации. Температура полимеризации определяет количественное соотношение полимера и мономера в получаемом полиамиде. Чем выше температура, тем больше мономера содержится в поликапролактаме после достижения равновесия:

Температура полимеризации в ° . . .	200	230	260	290
Содержание мономера в полиамиде в %	1—1,5	3—4	6—7	9—10

С повышением температуры усиливается деструкция полимера в результате действия воды, имеющейся в реакционной смеси, и соответственно снижается молекулярный вес полимера. Чем выше температура полимеризации, тем тщательнее должен очищаться азот, применяемый в качестве среды при полимеризации, от кислорода для устранения побочного процесса окисления и разложения полимера. Влияние температуры реакции на скорость процесса и свойства получаемого полимера схематически показано на рис. 134.

Повышение температуры реакции на 20° увеличивает скорость реакции в 2 раза [10].

Температура реакции должна выдерживаться достаточно точно (в пределах $\pm 1^\circ$).

Полимеризация капролактама осуществляется при 250—260°. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как при этом повышается содержание мономера в получаемом полиамиде и увеличивается возможность окисления полимера. Снижение температуры полимеризации ограничивается температурой плавления поликапролактама.

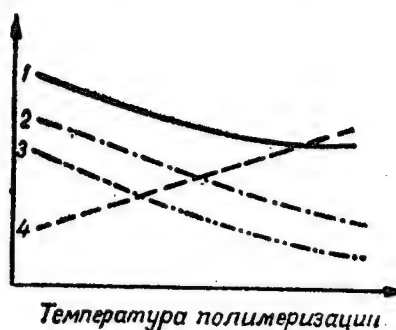


Рис. 134. Влияние температуры полимеризации на скорость процесса и свойства полимера:

1 — выход полимера; 2 — молекулярный вес; 3 — время реакции; 4 — содержание мономера в поликапролактаме

Количество и характер активатора или катализатора. В качестве активатора при полимеризации капролактама могут применяться различные вещества, в частности: а) вода, б) спирты, в) кислоты. Катализаторами реакции являются щелочи или металлический натрий.

Наибольшее применение имеет вода, которая является сравнительно энергичным активатором. При применении воды в качестве активатора побочные процессы разложения мономера и полимера не имеют места. Основной недостаток применения воды — необходи-

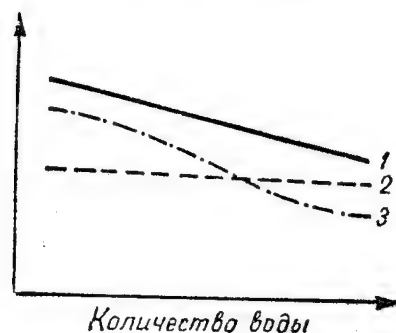


Рис. 135. Влияние количества активатора (воды) на скорость процесса полимеризации и свойства получаемого полиамида:

1 — время реакции; 2 — количество мономера в поликапролактаме; 3 — молекулярный вес полимера

мость проведения полимеризации капролактама под давлением, что усложняет аппаратное оформление процесса. Увеличение количества воды ускоряет полимеризацию, снижает молекулярный вес полимера (увеличивается интенсивность гидролиза полиамида), но не влияет на содержание мономера в поликапролактаме (рис. 135). Так, например, увеличение количества воды в 4 раза (с 0,5 до 2%) снижает продолжительность процесса полимеризации капролактама в 3,0—3,5 раза [10].

Спирты, будучи добавлены в эквиволярных количествах, вызывают такое же ускорение процесса полимеризации капролакта-

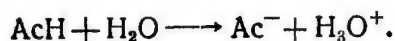
ма, как и вода. Однако использование спиртов вместо воды не имеет никаких преимуществ, и поэтому в качестве активаторов они не получили практического применения.

Минеральные кислоты также являются энергичными активаторами процесса полимеризации капролактама. Однако большинство кислот не может быть использовано для этой цели ввиду того, что при высоких температурах может происходить окисление или разложение мономера или полимера (в присутствии азотной и серной кислот), или из-за большой летучести кислоты (например, соляной).

Практический интерес может представлять проведение процесса полимеризации капролактама в присутствии небольших количеств (0,2—0,5%) фосфорной кислоты. При использовании этого активатора поликапролактама не разлагается при высокой температуре, процесс полимеризации протекает достаточно быстро и может быть осуществлен при нормальном давлении.

По данным Скуратова, Стрелихеева и их сотрудников [12], добавление небольших количеств кислоты в присутствии воды уменьшает индукционный период и общую продолжительность реакции. Это действие кислот указанные исследователи объясняют ускорением гидролиза лактама (т. е. образования ϵ -аминокапроновой кис-

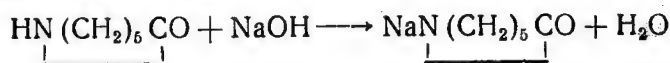
лоты) при действии ионов гидроксония, образующихся при диссоциации добавленной кислоты по схеме:



Очень интересными активаторами или, точнее, катализаторами реакции полимеризации капролактама являются металлический натрий, едкий натр или щелочные соли (NaHCO_3 , Na_2CO_3). В присутствии небольшого количества этих реагентов (0,2—0,5%) продолжительность процесса полимеризации сокращается с 6—8 час. до 5—15 мин. Как показал в последнее время О. Вихтерле [13], при применении в качестве катализатора щелочной соли кислого эфира цавелевой кислоты, который при 230—260° декарбоксилируется, процесс полимеризации капролактама заканчивается в течение 30—50 сек. Механизм процесса быстрой полимеризации капролактама в присутствии щелочей существенно отличается от реакции полимеризации капролактама в присутствии воды [13].

Реакция быстрой полимеризации капролактама в присутствии щелочей протекает, по-видимому, по ионному механизму.

В качестве промежуточного продукта реакции образуется Na-капролактат по схеме:



или



Это соединение и является активатором процесса синтеза полиамида. Na-капролактат образуется только в безводной среде. Поэтому быстрая полимеризация капролактама в присутствии щелочей может быть осуществлена только в такой среде.

Одной из основных особенностей процесса быстрой полимеризации капролактама в присутствии щелочей является характер изменения степени полимеризации получаемого полиамида в процессе полимеризации.

На рис. 136 приведены схематические данные об изменении степени полимеризации поликапролактама в зависимости от времени при проведении процесса в присутствии воды, металлического натрия или щелочных соединений (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH).

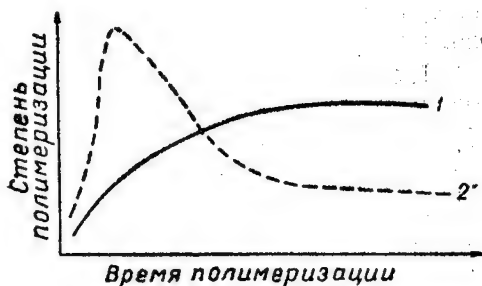


Рис. 136. Изменение степени полимеризации поликапролактама в процессе полимеризации:

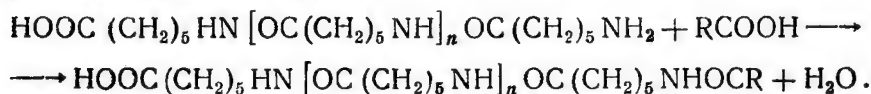
1 — в присутствии воды; 2 — в присутствии Na

Как видно из данных, приведенных на рис. 136, при полимеризации в присутствии Na или щелочных соединений в начальной стадии процесса (через 10—15 мин. после начала полимеризации) получается высокомолекулярный полиамид, степень полимеризации которого в 3—4 раза превышает степень полимеризации полиамида, получаемого при полимеризации капролактама в присутствии воды при той же температуре (этот факт может представлять практический интерес для получения высокомолекулярных полиамидов). При дальнейшем увеличении времени полимеризации начинается постепенное снижение молекулярного веса этого полиамида, причем через 6 час. выдерживания полиамида при 260° среднее значение степени полимеризации полимера снижается в 4 раза [14]. Поэтому при синтезе методом быстрой полимеризации поликапролактама, используемого для формования волокна, необходимо после завершения процесса полимеризации выдерживать расплавленный полимер в течение нескольких часов для получения сравнительно однородного по молекулярному весу продукта. Такое увеличение продолжительности процесса значительно снижает эффективность метода быстрой полимеризации капролактама. Содержание мономера и низкомолекулярных фракций в поликапролактаме, получаемом методом быстрой полимеризации, такое же, как в полиамиде, получаемом обычным методом [15].

Применение в качестве катализатора процесса быстрой полимеризации Na_2CO_3 вместо NaOH или Na имеет некоторое преимущество в том отношении, что при этом отсутствуют побочные реакции. Реакция проводится в течение 15—30 мин. при 260—270° в присутствии 0,02 кг соды на 1 кг лактама [16].

Метод быстрой полимеризации капролактама пока еще недостаточно разработан. Дальнейшие исследования в этой области должны определить технико-экономическую целесообразность использования метода быстрой полимеризации в производственных условиях, в частности при осуществлении непрерывной полимеризации лактама и формования из него волокна.

Количество и характер стабилизаторов. При плавлении в процессе формования волокна поликапролактама, содержащего на концах макромолекул активные функциональные группы, может произойти дополнительная поликонденсация и, соответственно, повышение молекулярного веса полимера. Во избежание этого одну из концевых групп полимера — карбоксильную или аминогруппу — блокируют. Для блокирования аминогрупп обычно добавляют к полимеру карбоновые кислоты, которые образуют замещенные амиды:



Для блокирования карбоксильных групп применяются амины или щелочь.

В результате блокирования одной из активных функциональных групп дальнейший процесс поликонденсации становится невозможным, и молекулярный вес полимера при его последующем нагревании и плавлении не изменяется.

Реагенты, применяемые для блокирования функциональных групп носят название стабилизаторов. Обычно осуществляют частичное блокирование аминогрупп с образованием соответствующих замещенных амидов путем добавления в начальной стадии процесса полимеризации капролактама небольших количеств органических кислот (уксусной, адипиновой, салициловой и др.). Введение стабилизатора дает возможность регулировать молекулярный вес поликапролактама. Чем больше количество стабилизатора, тем ниже молекулярный вес получаемого полимера.

Характер среды. Полимеризация капролактама всегда проводится в отсутствие растворителей. При полимеризации капролактама в растворе уменьшается выход полимера и снижается его молекулярный вес вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия активных функциональных групп.

Полимеризация капролактама осуществляется в атмосфере инертного газа, обычно азота, тщательно очищенного от кислорода. Присутствие даже небольших количеств кислорода в реакционном аппарате не допускается по следующим причинам:

1. При высоких температурах полимеризации капролактама происходит частичное окисление получаемого полимера, что приводит к изменению цвета (потемнению) полиамида и формируемого из него волокна.

2. В результате частичного окисления полимера и незначительного разложения макромолекул может образоваться полимер сетчатой структуры, который не плавится. Наличие в полиамиде примеси такого полимера вызывает засорение отверстий фильера и затрудняет последующее вытягивание волокна.

Поэтому необходимо, чтобы в азоте, применяемом для полимеризации, содержалось меньше 0,001 % кислорода. Чем выше температура, при которой происходит полимеризация капролактама и формирование волокна, тем ниже предельно допустимое содержание кислорода в азоте.

Азот, получаемый при разделении воздуха методом глубокого охлаждения и содержащий до 1 % кислорода, подвергают дополнительной очистке.

Очистка, в результате которой содержание кислорода снижается с 1 до 0,001 %, заключается в пропускании азота над медными стружками или медной спиралью, нагретыми до 450—500°. При этой температуре кислород связывается медью. Когда основное количество меди переходит в окись, медь регенерируют пропусканием водорода, и она может быть снова использована для связывания кислорода.

Аппаратурное оформление процесса полимеризации. При аппаратурном оформлении процесса полимеризации капролактама должны быть учтены следующие особенности осуществления этой ре-

акции: необходимость точного регулирования температуры в пределах $\pm 1^\circ$; проведение процесса в атмосфере инертного газа.

Полимеризация капролактама может осуществляться в аппаратах периодического или непрерывного действия.

При осуществлении процесса в аппарате периодического действия реакцию полимеризации проводят в автоклавах. Иногда автоклавы рассчитаны одновременно и на работу под вакуумом (для отсоса паров воды и лактама в конце процесса полимеризации), однако необходимость работы как под вакуумом, так и под давлением усложняет конструкцию и обслуживание аппарата. Для упрощения конструкции автоклава в большинстве случаев мешалку внутри автоклава не устанавливают, и перемешивание массы происходит только в результате кипения воды.

Обогрев аппарата для полимеризации может осуществляться: а) электричеством, б) жидкими теплоносителями или их парами, циркулирующими в рубашке аппарата.

Обогрев электричеством менее целесообразен, так как при этом трудно обеспечить равномерность обогрева и масса у стенок аппарата в большинстве случаев находится при более высокой температуре, чем это требуется условиями проведения процесса.

Из теплоносителей наибольшее применение получили: а) эвтектическая смесь дифенила и дифенилоксида, так называемая динильная смесь (называется также даутерма, динил или BOT), б) пар высокого давления.

Динилом называется смесь 26,5% дифенила $C_6H_5-C_6H_5$ и 73,5% дифенилоксида $(C_6H_5)_2O$, кипящая при нормальном давлении при 258° . В качестве теплоносителя можно применять и чистый дифенил, температура кипения которого та же, что и динильной смеси. Однако динил плавится при более низкой температуре ($12,3^\circ$), чем дифенил (70°). Это основное преимущество динила по сравнению с дифенилом, который при обычной температуре застывает в трубах, что затрудняет разогрев в начале производственного процесса.

Преимуществом применения динила в качестве теплоносителя является возможность нагревания аппарата циркуляцией паров теплоносителя при нормальном давлении или даже под вакуумом (при температуре ниже 258°). Недостаток применения динила — относительная сложность получения дифенила и дифенилоксида, а также специфический запах и некоторая токсичность паров компонентов динильной смеси.

При работе с динилом вся система, по которой циркулирует жидкая смесь или ее пары, должна быть тщательно герметизирована во избежание частичного улетучивания динила, которое приводит к потерям этого продукта и к ухудшению условий труда.

Применение водяного пара высокого давления (при 260° его давление 50 ат) полностью устраняет вредность работы в цехе, но требует применения труб и арматуры, рассчитанных на работу под давлением выше 50—60 ат. Этот недостаток не имеет в настоящее время большого значения, особенно если учесть, что использование

пара высокого давления получило широкое применение в различных отраслях промышленности. Необходимо также отметить, что водяной пар имеет более высокое теплосодержание (в 3—4 раза больше) и обладает более высоким коэффициентом теплоотдачи, чем пары динила. Поэтому использование водяного пара для нагрева аппаратов значительно более экономично и позволяет уменьшить время, необходимое для нагрева автоклава перед началом процесса полимеризации. Применение пара высокого давления в качестве теплоносителя в производстве полиамидного волокна и, в частности, при синтезе полиамида представляет значительный интерес, и, по-видимому, этот теплоноситель получит в дальнейшем более широкое использование.

Автоклавы, используемые для полимеризации капролактама по периодическому методу, имеют объем от 1 до 6,0 м³ и изготовляются из стали специальных сортов*.

Капролактама, применяемый для полимеризации, предварительно расплавляется при 85—90° в специальном аппарате — расплавителе. В этом аппарате, снабженном рубашкой и мешалкой, проводится перемешивание капролактама с активатором и стабилизатором. Затем реакционная смесь отфильтровывается под давлением азота (1,5—2 ат) через ткань на обогреваемом керамическом или стеклянном фильтре и подается в автоклав.

По окончании полимеризации расплавленная масса под давлением 1,5—2 ат выдавливается в течение 1,0—1,5 часа из автоклава, иногда пропускается через песочный фильтр для очистки от механических примесей и вытекает через широкую щель в виде ленты. Для ускорения застывания ленту пропускают обычно через ванну с водой.

Измельчение ленты. Полимер, полученный в виде ленты, как правило, непосредственно не используется для формования волокна. Для проведения последующих операций, в частности экстракции лактама из полиамида и сушки, необходимо значительное увеличение поверхности полимера. Для этого ленту дробят на специальном рубильном станке в крошку. Выходящая из ванны с водой лента поступает на этот станок, а измельченная крошка пневматическим транспортом подается на следующую операцию.

Большое значение имеет однородность измельченной крошки по величине. Мелкая крошка будет просыпаться на плавильной решетке прядильной машины, крупная крошка медленно плавится на плавильной решетке.

При нормальном измельчении крошка имеет следующие размеры: ширина — 7—8 мм, длина — 8—10 мм, толщина — 2—3 мм.

Экстракция лактама из поликапролактама. Как уже указывалось, процесс полимеризации капролактама не доходит до конца.

* Детально о конструкции автоклава см.: С. А. Таиров, А. Б. Чачхияни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955, стр. 120—123; Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956, стр. 54—60.

В получаемом полиамиде содержится, в зависимости от температуры полимеризации, большее или меньшее количество мономера. При температуре полимеризации 260° содержание мономера и низкомолекулярных водорастворимых фракций (в основном циклические димеры и тримеры лактама) составляет 10—12% от веса полиамида. Наличие лактама, кипящего при нормальном давлении при 258° , ухудшает условия формирования волокна, так как наличие паров лактама, выходящих из фильеры вместе с расплавленным полимером, может вызывать обрыв элементарных волокон. Поэтому в тех случаях, когда процессы полимеризации капролактама и формирования из него волокна проводятся отдельно, мономер и низкомолекулярные водорастворимые фракции удаляют из измельченной крошки обработкой горячей водой.

Экстракция этих продуктов проводится путем ряда последовательных обработок при $95\text{—}100^{\circ}$. После первой обработки содержание водорастворимых фракций в полиамиде снижается с 10—12 до 4—5%, после второй обработки — до 2—3% и после третьей — до 1,0—1,5%. Для экстракции применяется метод противоточной промывки.

Водный раствор, полученный после экстракции, направляется на вакуум-выпарку. Это необходимо не только для регенерации лактама (в результате регенерации лактама удельный расход мономера уменьшается на 6—8%), но и по санитарным требованиям.

Метод регенерации лактама из промывной воды путем выпаривания недостаточно экономичен (для регенерации 1 кг лактама необходимо испарить свыше 30—50 кг воды), однако более рациональные методы пока не разработаны.

Сушка поликапролактама. По окончании экстракции крошка иногда отжимается на центрифуге и затем поступает на сушку. После отжима полиамид содержит 10—15% влаги. Содержание влаги в высушенном продукте не должно превышать 0,10%. Более высокое содержание влаги недопустимо, так как при формировании волокна из расплава выделение паров воды через отверстия фильеры вызовет повышенный обрыв элементарных волокон. Наиболее затруднительно удаление последних 1—1,5% влаги, и именно этим определяется продолжительность сушки.

При получении матированного волокна предварительно подсушенная в шахтной сушилке измельченная крошка перемещается во вращающемся аппарате типа «пьяной бочки» с высокодисперсной двуокисью титана и затем направляется для окончательной сушки в вакуум-сушилку. Обычно для матирования добавляют 0,4—0,7% TiO_2 (от веса полиамида).

Если синтез полиамида проводится в автоклаве с мешалкой, матирующий реагент может добавляться непосредственно в автоклав. Аналогичным способом вводится и краситель при окрашивании волокна в массу. Обычно сушка полиамида производится при $110\text{—}125^{\circ}$ при остаточном давлении 5—6 мм. Продолжительность сушки 20—36 час.

Сушка полиамидной крошки в две стадии осуществляется в следующих условиях:

а) предварительная сушка (от 8—10% влаги до 1%) горячим воздухом в сушилке шахтного типа в течение 8—10 час.;

б) окончательная сушка (от 1 до 0,05—0,1% остаточной влаги) в вакуум-сушилке при 115—120° в течение 15—30 час.

Общая продолжительность технологического процесса получения поликапролактама составляет 50—60 час., из них:

а) растворение лактама и подготовка его к полимеризации — 3,5—4 час.;

б) полимеризация капролактама и формование ленты — 11—12 час.;

в) экстракция крошки и отжим — 15—20 час.;

г) сушка крошки — 20—36 час.

Потери лактама на отдельных стадиях технологического процесса получения полиамида и подготовки его к формованию не должны превышать 2%.

Непрерывная полимеризация капролактама. Непрерывная полимеризация капролактама может быть осуществлена не только при быстром проведении процесса в присутствии металлического натрия или щелочей, но и при более медленном его проведении в присутствии активаторов. В отличие от полиамидов типа найлон, поликапролактама достаточно устойчив к действию высоких температур, и поэтому длительное выдерживание его при 260—280° не приводит к термическому разложению или распаду.

Метод непрерывной полимеризации капролактама впервые разработан и осуществлен на заводах перлонового волокна в ГДР Г. Людевигом [17]. В СССР этот способ используется при получении штапельного волокна из поликапролактама.

Процесс непрерывной полимеризации проводят при нормальном давлении, что упрощает аппаратное оформление его. Обычно в качестве активатора при непрерывной полимеризации применяют реагенты, отщепляющие при высокой температуре воду, которая в момент выделения расщепляет цикл капролактама и тем самым обеспечивает начало процесса полимеризации. Наиболее целесообразно использовать в качестве активаторов аминокислоты или соли дикарбоновой кислоты и диамина, которые при температуре 260—270° вступают в реакцию поликонденсации и выделяют воду. При применении этих реагентов в качестве активаторов в процессе непрерывной полимеризации образуется не поликапролактама, а сополимер капролактама с 3—5% (от веса капролактама) соли АГ (соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина), используемой обычно в качестве активатора. Ввиду незначительного содержания соли АГ получаемый сополимер практически не отличается по свойствам от поликапролактама.

Продолжительность процесса непрерывной полимеризации составляет 12—24 час. Аппаратное оформление непрерывного процесса при такой продолжительности реакции представляет известные затруднения. В большинстве случаев непрерывная полимери-

зация капролактама производится в вертикальной или U-образной трубе.

Процесс непрерывной полимеризации осуществляется по следующей схеме [17]:

1. Лактам расплавляется в расплавителе при $85-90^{\circ}$. В этот же аппарат добавляют стабилизатор (обычно уксусная, бензойная или адипиновая кислота в количестве 0,002—0,01 моля на 1 моль лактама) и в случае необходимости матирующие реагенты, красители и другие вещества.

2. Расплавленный и отфильтрованный лактам поступает в промежуточный бак. В другом баке находится концентрированный водный раствор (40 %) соли АГ. Лактам и раствор соли АГ подаются насосами в трубу. В верхней части трубы происходит испарение влаги.

Труба для полимеризации — железная эмалированная или выложенная специальной сталью, обогревается динилом или паром высокого давления. Высота трубы — 4—6 м, диаметр — 0,25—0,5 м.

Во избежание перемешивания мономера и других низкомолекулярных продуктов, находящихся в верхней части трубы, с полимером, образующимся в нижней части трубы, в трубе устанавливаются перфорированные диски, изготавливаемые обычно из алюминия. Эти диски располагаются на расстоянии 25—30 см друг от друга. Через отверстия в дисках и протекает расплавленная масса.

Процесс непрерывной полимеризации в трубе проводится при $260-275^{\circ}$. В большинстве случаев температура в отдельных секциях трубы несколько различается: максимальная температура ($260-275^{\circ}$) в средней секции аппарата, в верхней и нижней секциях температура несколько ниже (250°). Производительность трубы обычно применяемого размера при продолжительности процесса полимеризации 12—15 час. составляет 500—1000 кг в сутки.

Вытекающий из трубы расплавленный поликапролактан при осуществлении метода непрерывной полимеризации и формования волокна направляется по трубопроводу на прядильную машину. При разделении процесса полимеризации и формования волокна, из расплавленного полимера, вытекающего из трубы для непрерывной полимеризации, формуется лента, и дальнейшая обработка осуществляется так же, как для ленты поликапролактама, полученного в автоклаве.

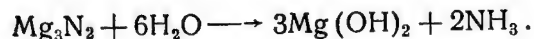
Качество полиамида типа капрон. Основными показателями, характеризующими свойства полиамида типа капрон и пригодность его для формования синтетических волокон, являются: а) молекулярный вес полимера, б) содержание низкомолекулярных фракций, в) влажность, г) вязкость расплава.

Молекулярный вес полиамида, применяемого для формования волокна, составляет 16 000—22 000 (степень полимеризации 150—200). Несмотря на сравнительно небольшой молекулярный вес, поликапролактан и получаемые из него изделия обладают высокой механической прочностью, что объясняется наличием большого числа водородных связей между макромолекулами полимера. Молекуляр-

ный вес полиамида в производственных условиях определяется обычно по вязкости 0,5%-ного раствора полимера в крезоле или 1%-ного раствора в 45%-ной или 84%-ной серной кислоте. При степени полимеризации 200 удельная вязкость 0,5%-ного раствора поликапролактама в крезоле равна 0,5, а 1%-ного раствора того же полимера в 84%-ной H_2SO_4 —1,2.

Содержание мономера может быть определено экстракцией его из полиамида бензолом или эфиром. В этих реагентах растворим только мономер, а димер или тример не растворяются. Содержание мономера в полиамиде после экстракции водой не превышает 1%.

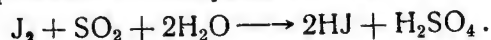
Определение крайне незначительных количеств влаги, содержащейся в полиамиде, представляет большие затруднения. Обычно применяемые методы длительного высушивания до постоянного веса в большинстве случаев недостаточно точны для этой цели. Более целесообразно определять небольшие количества влаги в полиамиде взаимодействием его при повышенных температурах с нитридом магния:



Выделяющийся при этом аммиак поглощается 0,1 н. раствором HCl . Избыток раствора HCl оттитровывается.

Определение минимальных количеств воды в полиамиде может быть осуществлено также и иодометрически, с применением для титрования реактива Фишера [18].

Реакция протекает по следующей схеме:



Исследуемый образец полиамида растворяют в смеси фенола и абсолютного спирта и затем титруют реактивом Фишера (абсолютный спирт, иод, пиридин) до появления окраски иода, после того как вся вода, содержащаяся в полиамиде, прореагирует с иодом.

По этому методу содержание влаги может быть определено с точностью до тысячных долей процента. Получаются вполне воспроизводимые результаты, хотя они и несколько ниже (на 0,01—0,02%), чем при применении нитридного метода.

Вязкость расплавленного полимера (расплава) — одна из основных технологических характеристик полиамидов, в частности капрона. При формировании волокна из расплава большое значение имеет вязкость расплавленной массы, поступающей в прядильный насосик, а затем в фильеру. Вопрос о факторах, определяющих вязкость расплавов полимера, до

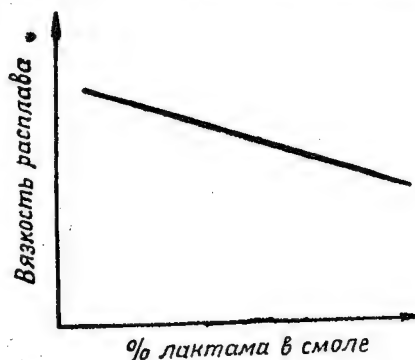


Рис. 137. Влияние содержания лактама в поликапролактаме на вязкость расплава

настоящего времени систематически не исследован. Вязкость расплава зависит не только от молекулярного веса полимера, но и от содержания различных примесей к полиамиду, в частности лактама и воды. Чем больше количество этих веществ в полиамиде, тем ниже, при прочих равных условиях, вязкость расплава (рис. 137). Так, например, в присутствии 0,1% воды или 0,2—0,3% лактама (от веса полиамида) вязкость расплавленного полиамида снижается в 2—3 раза. Возможность значительного понижения вязкости расплава и тем самым температуры формования без изменения молекулярного веса полимера путем добавления небольших количеств различных веществ к полиамиду представляет большой интерес.

Получение полиамида типа нейлон — анид (синтез полигексаметиленадипамида)

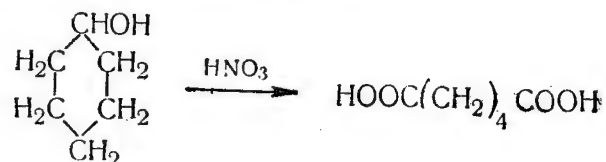
Как уже указывалось, исходными веществами для получения полиамида типа нейлон (анид) являются адипиновая кислота и гексаметилендиамин. Для производства полиамидов этого типа могут быть применены и другие дикарбоновые кислоты (например, пимелиновая кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ и себациновая кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) и диамины (например, тетраметилендиамин: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$). Изменяя химический состав исходных мономеров, в частности число метиленовых групп в молекулах диамина и дикарбоновой кислоты, можно изменять температуру плавления полиамида и получаемого из него волокна.

Систематические исследования влияния состава мономеров на температуру плавления полиамидов, получаемых методом поликонденсации, проведены в последние годы В. В. Коршаком с сотрудниками [19, 55].

Получение исходных веществ для синтеза полиамидов типа нейлон. Сырьевая база для получения мономеров, используемых для синтеза полиамидов типа нейлон, шире, чем для производства капролактама. Кроме фенола, бензола и циклогексана, которые могут быть использованы для получения как капролактама, так и адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, для производства полиамидов типа нейлон в качестве исходных веществ могут быть применены также фурфурол и эцетилен.

Из фенола адипиновая кислота образуется по следующей схеме:

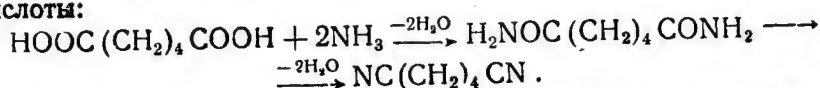
1. Гидрированием фенола получается циклогексанол.
2. Циклогексанол окисляется 65—68%-ной азотной кислотой: при 45—60° (без катализатора или в присутствии ацетата магния), — получается адипиновая кислота:



Адипиновая кислота является не только одним из компонентов для получения полиамида типа нейлон, но и одновременно исходным веществом для образования второго компонента — гексаметилендиамина.

Получение гексаметилендиамина из адипиновой кислоты осуществляется по следующей схеме:

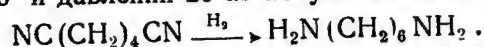
1. Пропусканием паров адипиновой кислоты и аммиака над катализатором при 320—330° получается динитрил адипиновой кислоты:



В качестве катализатора обычно применяется фосфат бора или продукт взаимодействия алюминия и вольфрамовой кислоты.

В качестве промежуточного продукта реакции образуется диамид адипиновой кислоты, который при высокой температуре над катализатором дегидратируется.

2. При восстановлении динитрила адипиновой кислоты при температуре 160° и давлении 20 ат получается гексаметилендиамин:

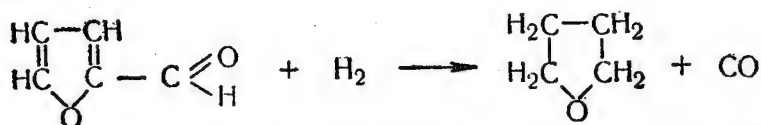


Адипиновая кислота может получаться и из циклогексана. Так же как при производстве капролактама, циклогексан окисляется при 120—140° кислородом воздуха до циклогексанола, а затем окислением циклогексанола получают адипиновую кислоту.

Адипиновая кислота может быть получена из бензола через нитробензол, анилин и циклогексанол; переработка циклогексанола в адипиновую кислоту производится по обычной схеме.

Из фурфурола адипиновая кислота образуется по следующей схеме:

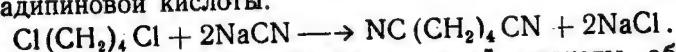
1. Фурфурол превращается в фуран, а затем — в тетрагидрофуран:



2. При взаимодействии тетрагидрофурана с хлористым водородом получается дихлорбутан:



3. Обработкой дихлорбутана цианистым натрием получают динитрил адипиновой кислоты:



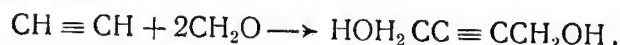
4. При омылении динитрила адипиновой кислоты образуется адипиновая кислота.

Гидрированием динитрила адипиновой кислоты может быть получен гексаметилендиамин.

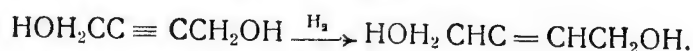
Для производства гексаметилендиамина могут быть использованы также ацетилен и формальдегид.

Из ацетилена гексаметилендиамин получают по следующей схеме:

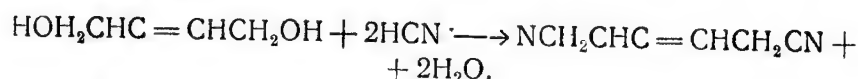
1. При взаимодействии ацетилена с формальдегидом образуется бутиндиол:



2. При гидрировании бутиндиола в присутствии никелевого катализатора получается 1,4-бутендиол:



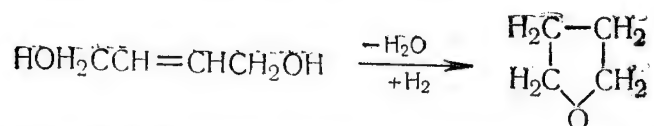
3. В присутствии CuCl_2 1,4-бутендиол реагирует с HCN , и образуется дицианбутен:



4. Дицианбутен восстанавливается до гексаметилендиамина:



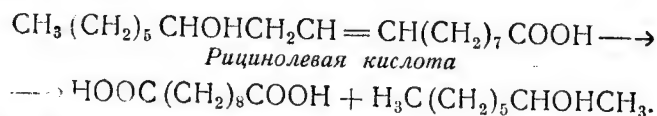
Гексаметилендиамин может быть получен также дегидратацией 1,4-бутендиола с одновременным гидрированием:



Образующийся тетрагидрофуран перерабатывается по приведенной выше схеме в гексаметилендиамин или адипиновую кислоту.

Себациновая кислота, используемая для синтеза нейлона 6,10 путем взаимодействия с гексаметилендиамином, получается следующим образом.

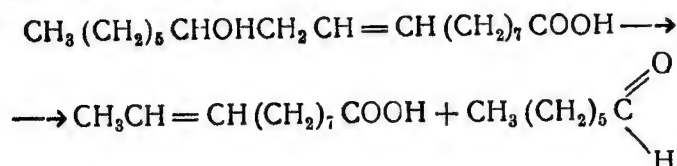
Исходным сырьем для синтеза себациновой кислоты является касторовое масло, т. е. глицериновый эфир рицинолевой кислоты. Путем щелочного омыления выделяют рицинолевую кислоту, которая при дальнейшем нагревании со щелочью при повышенной температуре расщепляется на себациновую кислоту и каприловый спирт (2-октанол):



Из касторового масла получается также и аминокислота, являющаяся исходным продуктом для получения полнатурного волокна рильсан.

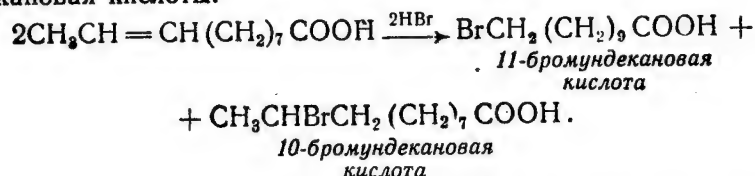
Получение этой кислоты осуществляется по следующей схеме:

1. При нагревании рицинолевой кислоты при 300° и вакууме 100 мм она распадается, образуя ундециленовую кислоту и альдегид энантовой кислоты:

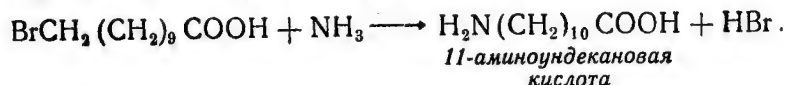


Отгонкой с водяным паром разделяют эти компоненты.

2. Ундециленовая кислота обрабатывается HBr в присутствии перекиси бензоила — получается 11-бромундекановая и 10-бромундекановая кислоты:



3. После обработки аммиаком 11-бромундекановая кислота переходит в 11-аминоундекановую кислоту:



В последнее время опубликованы данные о получении аминокислоты непосредственным аминированием ундециленовой кислоты, что значительно упрощает условия ее получения.

Синтез полиамида типа найлон (анид). Полиамид типа найлон получается при взаимодействии диаминов и дикарбоновых кислот по реакции линейной поликонденсации. Основные закономерности, характеризующие этот метод синтеза полимеров, рассматриваются в курсе химии высокомолекулярных соединений и изложены в специальной монографии [19].

Ниже приводятся основные данные, которые необходимо учитывать при разработке параметров технологического процесса получения полиамида типа найлон:

1. Реакция поликонденсации является обратимой. Чем полнее удален третий компонент, выделяющийся в процессе реакции (обычно вода), тем выше молекулярный вес получаемого полимера. Следовательно, тщательное удаление воды из сферы реакции — одно из основных условий получения высокомолекулярного полиамида.

2. Так же как и при полимеризации циклов, увеличение времени реакции приводит к повышению молекулярного веса получаемого полимера.

3. До настоящего времени не известны активаторы для реак-

ции образования полиамидов типа нейлон методом линейной поликонденсации. Поэтому основным методом регулирования скорости реакции является изменение температуры.

4. Одним из основных факторов, влияющих на молекулярный вес получаемого полимера, как было показано в исследованиях Коршака и сотрудников [19], является соотношение мономеров. Максимальный молекулярный вес полиамида достигается при эквивалентном соотношении обоих компонентов. Избыток одного из компонентов приводит в результате процессов аминлиза (действие избытка диамина) или ацидлиза (действие избытка дикарбоновой кислоты) при высокой температуре к частичной деструкции полимера и к снижению его молекулярного веса. Чем больше избыток одного из компонентов, тем ниже, при прочих равных условиях, молекулярный вес полимера. Поэтому в качестве исходного вещества для поликонденсации применяется не смесь дикарбоновой кислоты и диамина, а их средняя соль, так называемая соль АГ (температура плавления $190-191^{\circ}$), которая отличается по растворимости от исходных мономеров и очищается от избытков мономеров перекристаллизацией из различных растворителей (в частности, из метилового спирта).

5. В отличие от образования полиамида путем полимеризации капролактама, когда в получаемом продукте устанавливается определенное равновесие между полимером и мономером, реакция синтеза полиамида типа нейлон идет практически до конца. При достижении равновесия получается полиамид, содержащий менее 1% низкомолекулярных соединений. Этот факт объясняется тем, что циклизация соли АГ, содержащей в молекуле 14 звеньев, крайне затруднена и практически не имеет места.

Процесс поликонденсации проводится в атмосфере азота в автоклаве, обогреваемом динилом. Выгрузка расплавленного полиамида из автоклава, его фильтрация, формование ленты и измельчение выполняются так же, как при получении поликапролактама.

Отличия в получении полиамида типа нейлон от получения полиамида типа капрон заключаются в следующем:

1. Полиамид типа нейлон имеет более высокую температуру плавления (255°), чем полиамид типа капрон (215°). Поэтому процесс поликонденсации соли АГ должен осуществляться при более высокой температуре ($275-280^{\circ}$). Время поликонденсации соли АГ составляет 10—16 час.

2. Для получения высокомолекулярного продукта обязательно удаление из автоклава воды, выделяющейся при реакции поликонденсации. С этой целью на последней стадии процесса поликонденсации в аппарате создается вакуум.

3. Так как при поликонденсации соли АГ реакция практически идет до конца, то некоторые стадии технологического процесса, имеющие место в производстве поликапролактама, при получении полиамида типа нейлон излишни. В этом случае исключается экстракция мономера из измельченного полиамида, а следовательно, и регенерация мономера из промывных вод. Поэтому формование

ленты из расплава можно проводить и по сухому способу — без поступления расплавленной массы в бассейн с водой.

Автоклав, в котором получают полиамид типа найлон, должен быть рассчитан на работу на первой стадии процесса под давлением 12—14 ат, а на второй стадии, когда для получения высокомолекулярного продукта необходимо возможно более полно удалить из аппарата воду, выделяющуюся в процессе поликонденсации, — под вакуумом 600—650 мм.

Получение полиамида энант (синтез полиэнантолактама)

Исходным веществом для синтеза полиамида энант является ω -аминоэнантовая кислота. Применение для синтеза полиамида аминокислоты, а не ее лактама, дает возможность значительно ускорить процесс синтеза этого полиамида по сравнению с получением поликапролактама.

ω -Аминоэнантовая кислота может получаться двумя методами:

1) из фурфуrolа через тетрагидропиран и динитрил пимелиновой кислоты;

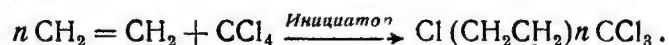
2) из этилена и четыреххлористого углерода.

Второй метод, впервые разработанный в лабораторном и опытно-производственном масштабе у нас в стране, представляет значительный технико-экономический интерес и создает необходимые предпосылки для организации промышленного производства волокна энант.

Получение ω -аминоэнантовой кислоты из этилена и CCl_4 по методу, разработанному А. Н. Несмеяновым и Р. Х. Фрейдлин [20], основано на использовании реакции теломеризации (оборванной полимеризации), при которой реакция цепной полимеризации в присутствии большого количества регулятора обрывается (останавливается) на стадии получения низкомолекулярных продуктов. В качестве регулятора обычно применяется CCl_4 .

Синтез аминокислоты осуществляется по следующей схеме:

1. При взаимодействии этилена и CCl_4 в присутствии инициатора — азодинитрила масляной кислоты получается смесь тетра-хлоралканов:



Реакция проводится при давлении 100—150 ат и температуре 90—100°.

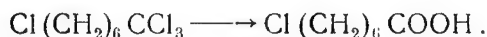
Значение n , т. е. состав тетра-хлоралканов, изменяется в зависимости от соотношения CCl_4 и этилена в реакционной смеси. Чем больше молей этилена приходится на моль CCl_4 , тем выше молекулярный вес получаемых тетра-хлоралканов. Так, например, при применении 4,0—4,5 моля этилена на 1 моль CCl_4 получается смесь тетра-хлоралканов, содержащих алканов с $n=2$ — около 40% (от суммы всех продуктов реакции), $n=3$ — около 30%, $n=4$ — около 15%, $n=5$ — около 10%.

Следовательно, при реакции теломеризации всегда получается не индивидуальный продукт, а смесь продуктов. Поэтому для рационального и экономичного метода их использования должны быть найдены пути эффективного применения не одного, а всех получаемых хлоралканов.

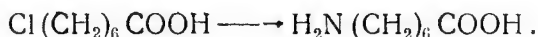
Разделение тетрахлоралканов осуществляется разгонкой в вакууме.

Для производства аминоксантовой кислоты используется 1,1,1,7-тетрахлоргептан, получаемый в указанных условиях проведения процесса в количестве 30% от суммы тетрахлоралканов.

2. Из 1,1,1,7-тетрахлоргептана при нагревании с концентрированной серной кислотой при 90—100° получается хлорксантовая кислота:



3. Путем аминолитза хлорксантовой кислоты водным раствором аммиака при 100° под давлением 5—6 ат получают аминоксантовую кислоту:



Очистка этой кислоты от примесей производится на ионообменных смолах.

По аналогичной схеме из 1,1,1,9-тетрахлорнонана получается аминопеларгоновая кислота $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, а из 1,1,1,11-тетрахлорундекана — ω-амиоундекановая кислота. Эти аминокислоты также могут быть использованы для синтеза полиамидов.

Процесс поликонденсации аминоксантовой кислоты осуществляется при 250—260° (температура плавления полимера энант 225°) в тех же аппаратах, в которых получают полиамиды капрон и найлон. Так как полиаминоксантовая кислота обладает высокой термостабильностью, не уступающей термостабильности полиамида типа капрон, то энант может быть получен по непрерывному методу. В отличие от процесса получения поликапролактама при синтезе полиаминоксантовой кислоты образуется полимер, который почти не содержит низкомолекулярных фракций. Содержание в нем водорастворимых фракций не превышает 1%, что является основным преимуществом полиамида энант перед полиамидом капрон. Если полиамид энант получается по периодическому способу, формированием ленты из расплавленного полиамида, то, так же как при получении полиамида типа найлон, экстракции измельченной крошки не требуется.

Поликонденсация аминоксантовой кислоты с целью получения полиамида необходимого молекулярного веса производится в присутствии стабилизатора. В качестве стабилизатора применяется адипиновая или уксусная кислота.

В табл. 79 суммированы основные данные о получении различных полиамидов, применяемых для производства синтетических волокон.

Таблица 79

**Условия получения и некоторые свойства полиамидов, используемых
для производства синтетических волокон**

Условия и свойства	Капрон	Найлон (анид)	Энант
Мономер, применяемый для синтеза полиамида	Капролактан	Соль АГ	Аминоэнантовая кислота
Исходное сырье для получения мономера	Фенол, бензол, циклогексан	Фенол, бензол, циклогексан, фурфурол, ацетилен	Этилен и четыреххлористый углерод
Метод синтеза полиамида	Превращение цикла в линейный полимер	Поликонденсация	Поликонденсация
Основные параметры процесса синтеза полиамида:			
а) время	10—16 час. (5—15 мин. при применении щелочного катализатора)	10—15 час.	8—10 час.
б) температура в °	250—260	270—280	250—260
в) наличие активаторов или катализаторов	Да	Нет	Нет
г) наличие стабилизаторов	Да	Да	Да
Возможность получения волокна методом непрерывного синтеза и формования	Да	Нет	Да
Количество растворимых низкомолекулярных фракций в % от веса полимера	10—12	0,5—1	0,5—1
Свойства полиамида:			
а) температура плавления в °	215	255	225
б) термостабильность	Высокая	Низкая	Высокая
в) степень полимеризации	150—200	80—100*	150—200
г) удельный вес	1,14	1,14	1,14

* Считая за элементарное звено — $\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH} -$.

2. СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ ТИПА КАПРОН И НАЙЛОН

Полиамиды типа капрон и нейлон имеют ряд общих свойств и отличаются между собой только по некоторым показателям. Полиамиды обоих типов плавятся без разложения, растворяются в одном и том же ограниченном числе растворителей — феноле, крезоле, 4—5 н. растворах минеральных кислот, муравьиной кислоте. Из этих полиамидов получают волокна, пленки и пластические массы, обладающие высокой разрывной прочностью и эластичностью.

Определение молекулярного веса полиамидов в производственных условиях проводится обычно путем вискозиметрических измерений в крезоле, а также в 84 %-ной серной кислоте или в 80 %-ной муравьиной кислоте. При выдерживании полиамида в этих кислотах при 20° в течение 50 час. или при 50° в течение 10 час. деструкция полиамидов не имеет места [21]. Молекулярный вес полиамидов, определяемый вискозиметрически, рассчитывается по уравнениям:

$$[\eta] = 24 \cdot 10^{-4} M^{0,51}$$

(для полиамида типа капрон, растворитель — крезол);

$$[\eta] = 11 \cdot 10^{-4} M^{0,51}$$

(для полиамида типа нейлон, растворитель — серная кислота).

Величина молекулярного веса полиамидов оказывает существенное влияние на проведение отдельных стадий технологического процесса получения волокна, в частности на одну из важнейших операций — вытягивание волокна. По данным Кларе [22], поликапролактамы с молекулярным весом ниже 10 000 не может быть вытянут на 300—400 %, что необходимо для получения прочного волокна. Оптимальное значение молекулярного веса этих полимеров, используемых для формования волокна, 15 000—20 000. При дальнейшем повышении молекулярного веса способность полиамидов к вытягиванию снова ухудшается. По данным Губерта, поликапролактамы с молекулярным весом выше 100 000 уже не плавится.

Результаты исследований, проведенных в последние годы, показали, что полиамиды обоих типов обладают значительной полидисперсностью. Такой вывод был сделан Грилем при исследовании поликапролактама [23], а также Вилотом [24], который определял полидисперсность полиамидов методом фракционного осаждения, разделяя эти препараты на 7—9 фракций. При среднем значении степени полимеризации полиамида 102 значения степени полимеризации для отдельных фракций изменялись от 58 до 382.

Полиамиды обоих типов легко кристаллизуются.

Основные различия между полиамидами типа капрон и нейлон сводятся к следующему:

1. Эти полиамиды имеют различную термостабильность, т. е. неодинаковую устойчивость при высокой температуре. Как уже указывалось выше, полиамиды типа капрон не разлагаются и не де-

структурируются в результате длительного выдерживания при температурах, при которых происходит формование волокна. Полиамиды типа нейлон в этих условиях начинают разлагаться с выделением CO_2 , NH_3 и других продуктов. Эта особенность полиамидов типа нейлон значительно затрудняет возможность осуществления непрерывного процесса синтеза полиамида нейлон и формования из него волокна.

2. Полиамиды капрон и нейлон обладают различной растворимостью в концентрированных кислотах. Капрон, например, растворяется в 4,2 н. HCl (153 г/л) при 20° , а нейлон — только при нагревании [25].

3. Температура плавления полиамида нейлон на 40° выше, чем полиамида капрон, что обуславливает различия в температурном режиме получения этих полиамидов и формования из них волокна.

3. ФОРМОВАНИЕ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Формование полиамидных волокон может быть осуществлено как из раствора, так и из расплава. Однако формование этих волокон из раствора никогда не применяется и, по-видимому, не будет применяться, так как использование реагентов, в которых растворимы полиамиды, неприемлемо как по экономическим, так и по технологическим соображениям. Формование волокон из концентрированных растворов полиамидов в муравьиной кислоте, феноле или крезоле по сухому способу трудно осуществимо вследствие сравнительно высокой температуры кипения этих растворителей, а по мокрому способу — нецелесообразно.

При получении волокон капрон или нейлон основным методом, применяемым в производственных условиях, является формование волокон из расплава. Принципы формования волокна из расплава изложены в общей части книги. Ниже приводятся данные, характеризующие условия формования полиамидных волокон из расплава и аппаратное оформление этого процесса *.

Процесс формования полиамидных волокон из расплава определяется следующими условиями:

1. Над каждым прядильным местом устанавливается бункер (рис. 138), в который загружается 100—150 кг измельченного полимера (насыпной вес крошки 0,5—0,6 кг/л). Это количество обеспечивает формование волокна в течение 2—3 дней. После загрузки крошки бункер герметически закрывают и пропускают азот для удаления следов кислорода из бункера.

2. Плавление измельченной крошки проводится на плавильной решетке, являющейся важной деталью прядильной машины, при-

* Детальные данные о конструкции прядильной машины для формования полиамидных волокон см.: С. А. Таиров, А. Б. Чачхияни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955, стр. 319—324; Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956, стр. 118—145.

меняемой при формировании волокна из расплава *. Плавильная решетка (рис. 139) представляет собой змеевик из нержавеющей

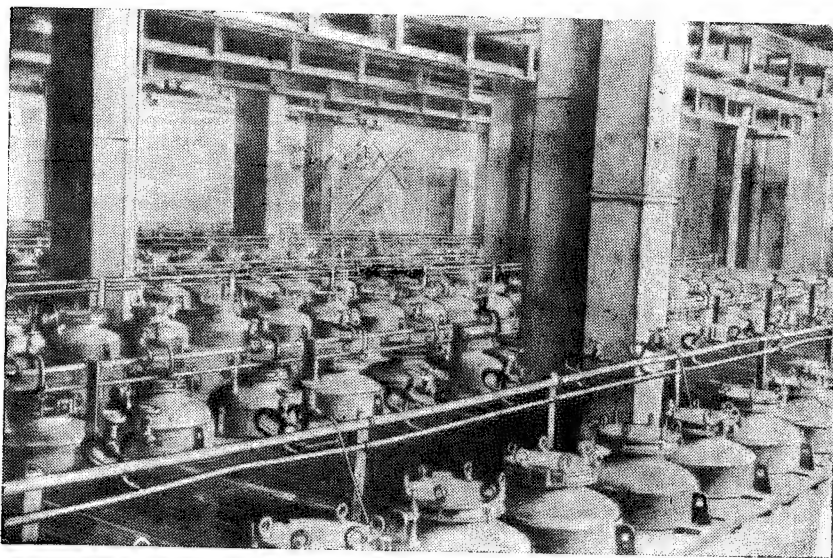


Рис. 138. Общий вид верхней части прядильной машины (бункера)

стали. Змеевик укреплен в чаше, имеющей два патрубка. Через верхний патрубок поступает измельченная крошка, а через нижний

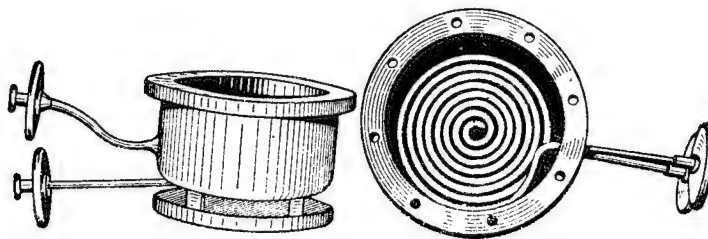


Рис. 139. Плавильная решетка

стекает расплавленный полиамид. По змеевику пропускаются пары динила. Расплавленный полиамид стекает в приемный конус под решеткой (так называемое болото). В конусе находится 400—500 г расплавленного полиамида, что необходимо для бесперебойного питания прядильных насосиков. Над решеткой непрерывно пропускают азот для удаления минимальных количеств воды, содержащихся

* При осуществлении метода непрерывного синтеза полиамида и формирования из него волокна необходимость в бункере и плавильной решетке отпадает.

в измельченной крошке, и следов кислорода. Производительность плавильной решетки при температуре 260—270° составляет обычно 28—56 г расплавленного полиамида в минуту. Вместо обогрева динилом в последнее время начинают применять метод электрообогрева плавильной решетки. Преимущество этого метода — улучшение условий труда и уменьшение расхода динила. Недостаток этого метода — необходимость регулирования температуры на каждом прядильном месте. Возможно использование для обогрева индукционных токов.

3. Расплавленная масса, вытекающая из плавильной решетки, попадает в насосный блок, представляющий собой стальной цилиндр, в котором расположены два зубчатых прядильных насосика — напорный и дозирующий.

Прядильный насосик работает при температуре 250—290° и давлении 20—60 ат (в зависимости от вязкости расплавленной массы), что обуславливает повышенные требования при его изготовлении. Насосики изготавливаются из высококачественной стали, содержащей обычно добавки ванадия и молибдена. Применение в блоке двух прядильных насосиков при формировании полиамидного волокна объясняется необходимостью обеспечения равномерной подачи к фильере расплавленной массы. Первый насосик, в который поступает расплавленный полиамид, подает несколько больше расплава, чем второй, и поэтому создает повышенное давление, необходимое для нормальной работы второго насосика.

4. Перед поступлением в фильеру (диаметр фильеры 60 мм, диаметр отверстия — 0,2—0,3 мм) расплавленная масса фильтруется через металлические сетки, на которые насыпан кварцевый песок. Обычно применяются три слоя кварцевого песка общей толщиной 8—10 мм. Каждый последующий слой состоит из зерен меньшего размера, благодаря чему повышается тщательность фильтрации.

5. Вытекающие из фильеры струйки расплавленного полиамида поступают в шахту прядильной машины, где они обдуваются током холодного воздуха и застывают в виде волокон.

Высота шахты 3—5 м. При скорости формирования волокна 600 м/мин и высоте шахты 5 м время пребывания нити в шахте составляет 0,5 сек. При формировании волокна типа нейлон рекомендуют вдвигать в шахту сверху вниз водяной пар или влажный воздух (при относительной влажности не менее 90 %). В этих условиях волокно, выходящее из шахты, сорбирует некоторое количество влаги, и последующее увлажнение его на дисках после выхода из шахты излишне. При формировании волокна капрон подобное увлажнение в шахте нецелесообразно, так как это волокно, содержащее гидрофильный лактам, может при этом частично слипаться.

6. Волокно типа капрон, выходящее из шахты прядильной машины, почти не содержит влаги (влажность волокна не превышает 0,1—0,2 %). Непосредственный прием волокна с такой влажностью на бобину нецелесообразен, так как сухое волокно сильно электри-

зуется. Кроме того, при постепенном увлажнении волокно удлиняется и намотка на бобине становится рыхлой. Нить постепенно сползает с бобины, что делает невозможным последующее кручение и вытягивание волокна.

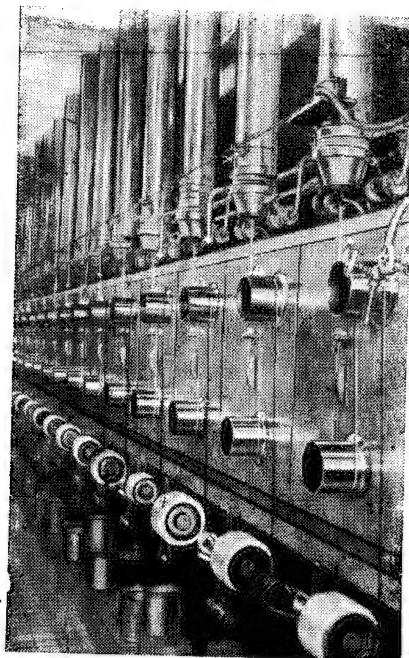


Рис. 140. Приемная часть прядильной машины

Для устранения этого недостатка нить, выходящую из шахты прядильной машины, пропускают над двумя дисками, вращающимися в ванночках с водной эмульсией замасливателя. Нить, проходя над дисками, несколько увлажняется и замасливается. Затем нить огибает два прядильных диска (сначала нижний, потом верхний) и наматывается на бобину (рис. 140). Влажность капронового волокна, содержащего 3,5—4,5% низкомолекулярных фракций, после подобной обработки составляет 4,0—5,0%. Чем меньше содержание низкомолекулярных фракций в волокне капрон, тем ниже его равновесная влажность.

Для замасливания (препарации) применяют обычно водные эмульсии минерального масла. Иногда в состав препарирующих веществ прибавляют реагенты, склеивающие элементарные во-

локна и облегчающие последующую обработку нити. Количество замасливателя на волокне составляет 0,8—1,5% от веса волокна.

Равномерное увлажнение волокна при кратковременной обработке (при скорости формования 800 м/мин нить соприкасается с диском 0,01—0,08 сек.) не может быть достигнуто. Увлажняется только поверхность волокна, а внутренние слои почти не содержат влаги и поглощают ее только при длительном выдерживании на бобине. Поэтому намотка шелка на бобине постепенно становится более рыхлой.

Для того чтобы замедлить поглощение влаги волокном и тем самым сохранить требуемую плотность намотки шелка на бобине, в прядильном и крутильном цехах поддерживают пониженную влажность воздуха. Обычно при формовании волокна капрон относительная влажность в цехе составляет 40—45% при температуре 18—22°. При формовании волокна нейлон, по данным Кларе [26], в цехе может поддерживаться более высокая относительная влажность, достигающая 70—72%. Выдерживание пониженной влажности в цехе при формовании волокна капрон требует тщательного кондиционирования воздуха путем его охлаждения, что связано

с значительным расходом холода и электроэнергии. Поэтому разработка условий равномерного и быстрого увлажнения волокна, выходящего из шахты прядильной машины, представляет большой практический интерес.

Основные параметры процесса формования

Основными параметрами процесса формования полиамидных волокон из расплава являются:

- а) скорость формования;
- б) вязкость расплава;
- в) температура на плавильной решетке;
- г) температура в шахте;
- д) общий и элементарный номер волокна.

Как уже указывалось, скорость формования волокна из расплава значительно выше, чем скорость формования из раствора. Скорость формования полиамидной нити составляет от 500 до 1200 *м/мин*. На некоторых заводах полиамидного волокна скорость формования повышают до 4000—5000 *м/мин*. Чем ниже номер элементарного волокна, тем меньше скорость формования.

Благодаря очень высокой скорости приема нити и формованию волокна из расплава величина фильерной вытяжки в процессе формования волокна очень велика и значительно превышает величину фильерной вытяжки при формовании из раствора. Так, например, при скорости формования 800 *м/мин* величина фильерной вытяжки составляет 2000—2500 %. Несмотря на такую величину фильерной вытяжки, на бобину принимается почти неориентированное волокно. Это объясняется тем, что вытягивание волокна происходит в основном около фильеры, когда образующаяся из расплава нить еще не застыла и, следовательно, устойчивая и необратимая ориентация макромолекул в волокне не может быть достигнута. Однако при дальнейшем повышении скорости приема нити ориентация агрегатов макромолекул и соответственно прочность волокна значительно повышаются. Например, при увеличении скорости приема нити до 4000—5000 *м/мин* происходит такая же ориентация волокна, как и при обычном методе формования волокна со скоростью 800—1000 *м/мин* и последующем вытягивании его на 350—400 %. Следовательно, при формовании волокна на таких высоких скоростях необходимость последующего вытягивания его на крутильных машинах отпадает.

Повышение скоростей формования на 100 *м/мин* приводит, при прочих равных условиях, к уменьшению степени вытягивания волокна на последующих стадиях технологического процесса примерно на 10 %, к повышению разрывной длины волокна, получаемого на прядильной машине, на 2 км и снижению его удлинения на 2 %. Так, если при скорости приема нити на прядильной машине 600 *м/мин* максимальная степень последующего вытягивания волокна составляет 470 %, то при приеме того же волокна со ско-

ростью 1160 м/мин оно может быть вытянуто в тех же условиях всего на 350%. Следовательно, при изменении скорости формования всегда требуется учитывать необходимость соответствующего изменения степени последующего вытягивания волокна.

Температура, которую надо поддерживать на плавильной решетке, зависит от вязкости расплава полиамида при его температуре плавления. Чем выше вязкость расплава, тем выше должна быть температура на плавильной решетке, чтобы обеспечить требующуюся вязкость расплавленной массы, проходящей через песочные фильтры и отверстия фильеры. Обычно вязкость расплава на плавильной решетке составляет 500—1500 пуаз.

Чем выше температура, тем больше опасность частичного разложения полиамида и тем тщательнее должна быть проведена очистка азота от следов кислорода. Максимально допустимое содержание кислорода в азоте, непрерывно пропускаемом над плавильной решеткой, при формировании волокна капрон составляет 0,03%, при формировании волокна нейлон — 0,02%. При 290—300° начинается термическая деструкция и разложение полиамидов. Следовательно, повышение температуры на плавильной решетке выше 280—290° не допускается. Так как температура плавления полиамида типа нейлон выше температуры плавления полиамида типа капрон, то и температура на плавильной решетке при формировании волокна нейлон должна быть выше. Возможность изменения температуры при формировании волокна нейлон более ограничена, чем при формировании волокна капрон. Это существенный недостаток метода формирования волокна нейлон.

Процесс полимеризации циклов является, как уже указывалось, обратимым и равновесным, а превращение семичленного цикла капролактама в линейный полимер не идет до конца. Поэтому при нагревании на плавильной решетке полиамида капрон, из которого в процессе экстракции в основном удалены мономер и другие низкомолекулярные водорастворимые продукты, вновь образуется некоторое количество мономера, димера и тримера. Так как общее время нахождения поликапролактама при температуре 250—260° (на плавильной решетке, в насосике, фильере) не превышает 20—30 мин., то количество мономера в полиамиде ниже, чем то, которое соответствует состоянию равновесия при данной температуре. Количество мономера в волокне капрон составляет 3—4%, а общее содержание водорастворимых продуктов — 5—6%. Однако наличие даже такого количества низкомолекулярных продуктов в волокне в большинстве случаев нежелательно, так как может затруднять последующую его переработку в текстильной промышленности в результате выделения этих примесей на деталях прядильных машин. Поэтому указанные продукты, как правило, должны быть удалены из волокна. С этой целью при последующей обработке волокно капрон подвергается промывке для вымывания из него лактама.

При формировании волокна нейлон мономер не образуется, и следовательно, промывка волокна излишня.

Влияние температуры воздуха в шахте на свойства получаемого волокна до настоящего времени не исследовалось.

Номер нити, получаемой формованием из расплавов, может изменяться в значительно более широких пределах, чем при формовании нити из раствора. Отсутствие необходимости испарения больших количеств растворителей, а также высокая прочность и эластичность получаемой нити обуславливают возможность получения как моноволокна с номером 2—3, так и тонкой нити с общим номером 300—600, используемой в трикотажной промышленности. Номер элементарного полиамидного волокна составляет 2500—4500. При получении волокна для технических целей номер элементарного волокна может быть понижен. При установлении общего и элементарного номера нити, вырабатываемой на прядильной машине, необходимо учитывать, что в результате последующего вытягивания нити на 350—400 % общий и элементарный номер увеличивается в 3,5—4 раза. Следовательно, на прядильной машине должно получаться волокно более низкого номера, чем это требуется в готовой продукции.

**Формование волокна капрон по непрерывному методу
(непрерывная полимеризация и формование волокна)**

При осуществлении метода непрерывной полимеризации и формования волокна расплавленный полиамид из автоклава или трубы непрерывной полимеризации по трубопроводу направляется на прядильную машину. Трубопровод, по которому подается расплав, должен обогреваться при 240—260° во избежание застывания расплава. Поэтому обычно труба, по которой подается расплав, заключена в другую трубу, большего размера, по которой циркулирует теплоноситель. Внешняя труба должна быть тщательно изолирована. В прядильном баке расплавленный полиамид обычно выдерживается в течение некоторого времени под вакуумом для частичного удаления мономера, находящегося в поликапролактаме [25]. В тех случаях, когда расплав подается по трубопроводу сразу на прядильную машину, минуя прядильный бак, отсос лактама может осуществляться непосредственно перед поступлением расплава в прядильный насосик. Отсасываемые пары лактама улавливаются водой, и затем лактам регенерируется из водного раствора тем же методом, как и из промывных вод. Возможно, однако, формование волокна капрон по непрерывному методу без предварительного выделения лактама из полимера.

Метод непрерывной полимеризации и формования полиамидного волокна капрон имеет ряд существенных преимуществ. При его осуществлении значительно упрощается процесс синтеза полиамида (отпадает ряд стадий технологического процесса — формование ленты, измельчение, экстракция мономера и сушка) и сокращается продолжительность процесса с 50—55 до 12—16 час. Кроме того, упрощается конструкция и уменьшается высота прядильной ма-

шины (отпадает необходимость в установке бункера и плавильных решеток на прядильных местах).

Указанный метод формования может быть применен и при получении волокна энант. В этом случае процесс еще более упрощается ввиду отсутствия в полиаминоэнантовой кислоте низкомолекулярных фракций.

Метод непрерывной полимеризации и формования волокна капрон применяется в настоящее время в производственных условиях при получении штапельного волокна, а на некоторых предприятиях и при получении нити [26]. Задачей дальнейших исследований является более широкое использование этого технически прогрессивного способа при производстве шелка и кордной нити.

4. ТЕКСТИЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИАМИДНОГО ВОЛОКНА

При производстве капронового шелка текстильная обработка волокна состоит из следующих операций: а) предварительное кручение, б) вытягивание нити с одновременным кручением, в) окончательное кручение, г) промывка на бобинах с одновременной фиксацией крутки, д) сушка на бобинах, е) перемотка на бобинажных машинах, ж) сортировка и упаковка.

При отделке полиамидных волокон найлон и энант ряд операций (г, д) может быть опущен. Однако и для этих волокон необходим процесс термофиксации, который осуществляется обычно обработкой крученого волокна горячей водой или паром. В этом случае волокно после обработки должно быть высушено.

Условия кручения полиамидных волокон существенно отличаются от условий кручения искусственных волокон. Основные отличия заключаются в следующем:

1. Процесс кручения волокна совмещен с его вытягиванием в 3,5—4 раза. Крутильно-вытяжные машины, на которых осуществляется вытягивание, по конструкции (наличие вытяжных приспособлений) несколько отличаются от крутильных машин, применяемых для кручения искусственных волокон.

2. Для равномерного вытягивания отдельных элементарных волокон в большинстве случаев проводится предварительное подкручивание, обеспечивающее сцепление элементарных волоконцев в нити.

3. Необходимая крутка волокна может быть достигнута в одну стадию путем кручения с одновременным вытягиванием или, в большинстве случаев, путем дополнительного кручения (после вытягивания волокна). Однако, так как крутильно-вытяжная машина сложнее по конструкции, чем обычная крутильная машина, то для повышения ее производительности нужную крутку обычно получают в две стадии: кручение на машине, на которой одновременно производится вытягивание волокна, и окончательное кручение (докручивание) на обычной крутильной машине.

4. Таким образом, кручение полиамидных волокон, а также и ряда других синтетических волокон осуществляется в две, а в ряде

случаев и в три стадии: предварительное кручение, кручение с вытягиванием и докручивание. Однако разделение процесса на три операции не вполне целесообразно. Большой интерес представляет совмещение операций, в частности кручения при вытягивании с окончательным кручением, при условии повышения производительности крутильных машин путем применения веретен или центрифуг с большим числом оборотов или машин двойной крутки.

Предварительное кручение полиамидных волокон осуществляется на крутильных машинах (рис. 141). Число оборотов веретен — 4000—5000 в минуту, скорость питания — 60—80 м/мин. Следовательно, в процессе предварительного кручения достигается крутка 60—80 витков на метр. Намотка шелка на шпули составляет 350—500 г.

В результате предварительного докручивания волокна значительно уменьшается неравномерность натяжения в процессе последующего вытягивания и тем самым снижается число обрывов волокна. При предварительном кручении необходимо избегать значительного натяжения нити на машине с тем, чтобы не произошло предварительное вытягивание волокна. Для этого надо обеспечить минимальное число перегибов нити, а также минимальное число ходов нитеводителя и крючков на машине.

Предварительное кручение волокна не является необходимым. Эта операция, имеющая целью облегчение последующего процесса вытягивания, требуется в тех случаях, когда имеют место обрывы элементарных волокон при формировании или не вполне безупречное проведение этого процесса.

В тех случаях, когда формирование волокна протекает без обры-

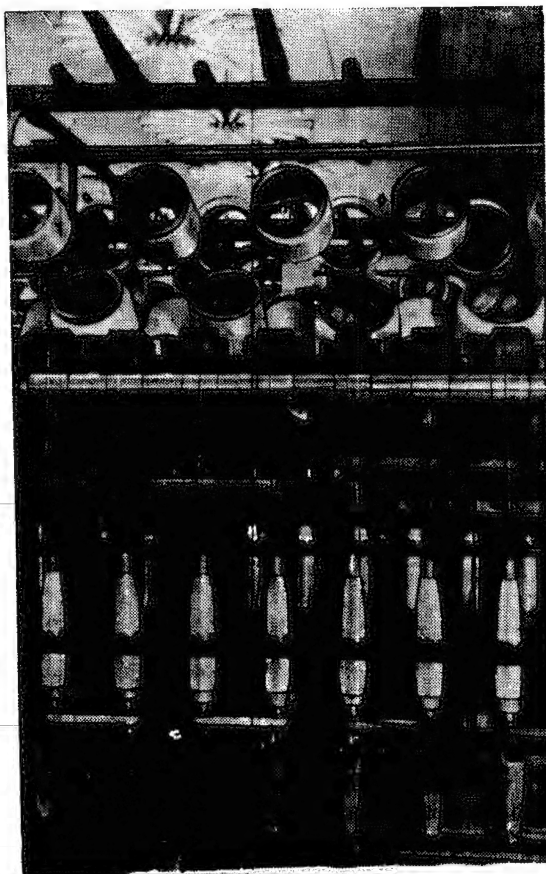


Рис. 141. Секция крутильной машины для первой крутки

вов элементарных волокон (при нормальном проведении процесса формования один обрыв имеет место на 200—300 тыс. м нити), а на прядильной машине проводится соответствующая препарация нити, обеспечивающая подклеивание элементарных волокон, можно проводить вытягивание волокна и без предварительного кручения. Это существенно упрощает текстильную обработку волокон и уменьшает необходимое число машин и расход рабочей силы в текстильных цехах. В этом случае волокно с прядильной машины поступает непосредственно на крутильно-вытяжную машину [27].

Вытягивание полиамидного волокна — одна из важнейших операций в технологическом процессе производства. Характерной особенностью полиамидных волокон является возможность их вытягивания при нормальной температуре на 300—400%. В результате этого процесса происходит значительное повышение степени ориентации макромолекул или их агрегатов в волокне, что приводит к соответствующему изменению механических свойств волокна (резко повышается его прочность, снижается общее удлинение, повышается величина начального модуля, теплостойкость волокна и его удельный вес, уменьшаются набухание и гигроскопичность). Без вытягивания нити на 300—400% получить высококачественное полиамидное волокно, обладающее ценными механическими, а следовательно, и эксплуатационными свойствами, не представля-

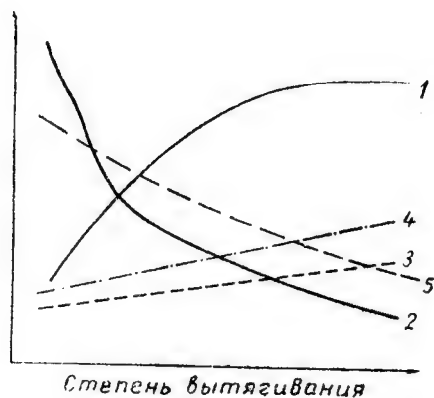


Рис. 142. Изменение свойств полиамидного волокна в процессе его вытягивания:

1 — прочность; 2 — удлинение; 3 — начальный модуль; 4 — удельный вес; 5 — теплостойкость (понижение прочности при 150°)

ляется возможным. Изменение свойств полиамидного волокна в результате вытягивания схематически показано на рис. 142.

Интересно отметить, что в процессе вытягивания и ориентации полиамидного волокна степень его кристалличности (содержание кристаллической фракции), как это показали Н. В. Михайлов и Э. З. Файнберг [28], заметно не изменяется. Теплота растворения в муравьиной кислоте ориентированного полиамидного волокна лишь незначительно меньше, чем неориентированного волокна (11,53 кал/моль по сравнению с 12,64 кал/моль). Удельный вес полиамидного вытянутого свежесформованного волокна 1,130, а после вытягивания на 300% — $1,132 \div 1,138$ [29]. Продольное набухание волокна в воде после вытягивания уменьшается в 2,0—2,5 раза [30], а гигроскопичность волокна типа капрон снижается с 4,8 до 3,8% [31].

В табл. 80 приведены данные Куига [32] о влиянии степени вытягивания на свойства полиамидного волокна типа нейлон.

Таблица 80

Влияние степени вытягивания на изменение свойств волокна нейлон

Степень вытягивания в %	Температурные условия вытягивания	Прочность в г/денье	Удлинение в %	Гигроскопичность (при 72%-ной относительной влажности 25°) в %
250	На холоду	2,2	160	4,67
345	То же	3,1	89	4,52
447	"	4,6	50	4,29
500	"	5,8	36	3,90
538	"	6,6	22	3,75
607	При нагревании	8,2	21	3,54

При вытягивании полиамидного волокна свыше определенного оптимума наряду со снижением общего удлинения снижается также и эластическое удлинение волокна, и поэтому может уменьшаться величина эластической работоспособности*, являющаяся, по Берингеру [29], одним из основных критериев носкости и потребительской ценности изделий. Следовательно, для получения волокна, обладающего наиболее высокими эксплуатационными свойствами и, соответственно, наибольшим значением эластической работоспособности, необходимо обеспечить не максимальную, а оптимальную степень вытягивания волокна. По данным Берингера, систематически исследовавшего этот вопрос, максимальная величина эластической работоспособности полиамидного волокна, используемого для изготовления изделий широкого потребления, достигается при вытягивании этого волокна на 330%, т. е. в 4,3 раза.

Оптимальная степень вытягивания, при которой получается волокно, обладающее наиболее высокими потребительскими свойствами, определяется общим и элементарным номером волокна, а также условиями его применения. При получении полиамидной кордной нити, которая должна иметь наиболее высокую разрывную прочность, степень вытягивания увеличивается до 400%. При такой степени вытягивания разрывная прочность нити повышается до 65—75 км разрывной длины. В ряде случаев с целью снижения удлинения нити проводится дополнительное вытягивание ее на 20—40% при повышенной температуре. Для этого нить пропускают через трубу, нагретую до 150—200°. Вытягивание полиамидного волокна производится на крутильно-вытяжной машине. Схема работы этой машины приведена на рис. 143.

Предварительно подкрученное волокно со шпули 1 поступает

* Эластическая работоспособность — это произведение нагрузки в кг/мм² на эластическое удлинение в %.

через нитепроводник 2 и фарфоровый валик 3 на питающий цилиндр 4 и затем в вытяжной механизм, который состоит из диска 5, получающего принудительное вращение, вспомогательного ролика 6 и неподвижной агатовой палочки — тормозящего стержня 7. Вытягивание нити происходит на участке между питающим цилиндром и диском и начинается непосредственно после прохождения ею агатовой палочки. Степень вытягивания определяется соотношением скоростей цилиндра и диска. На

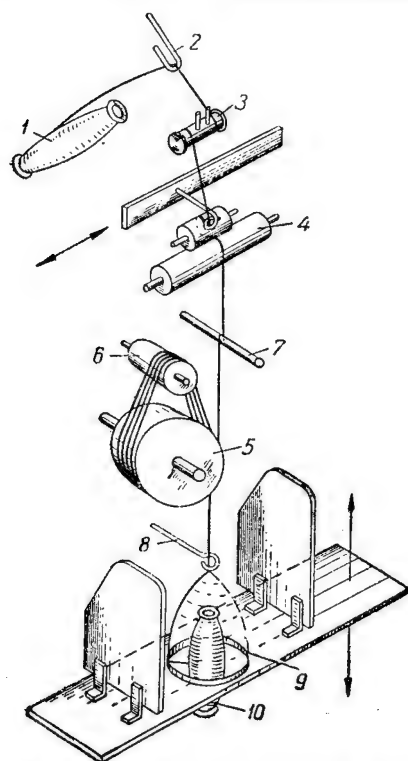


Рис. 143. Схема вытягивания волокна на крутильно-вытяжной машине

вытяжном механизме нить делает один-два оборота вокруг диска 5 и вспомогательного ролика 6. С вытяжного диска нить проходит через нитепроводник 8, бегунок 9 и наматывается на шпулю 10. Наличие неподвижно закрепленной агатовой палочки на крутильно-вытяжной машине имеет существенное значение для обеспечения фиксации начальной стадии процесса вытягивания и равномерности этого процесса.

Общий вид крутильно-вытяжной машины приведен на рис. 144.

В последнее время вытягивание нити начинают проводить на крутильно-вытяжных машинах типа «Текстима», на которых применены тормозящий стержень (агатовой палочки) излишне. Скорость питания на машине 100—250 м/мин, в зависимости от общего номера нити. Число оборотов веретена 8000—10 000 в минуту.

Чем выше номер, тем больше скорость питания. Допустимая степень вытягивания нити и возможность осуществления этого процесса без обрыва элементарных волокон зависят от ряда факторов, в частности от качества полимера и условий проведения всех предыдущих стадий технологического процесса. В этом отношении процесс вытягивания полиамидного волокна является таким же характерным индикатором правильности и стандартности проведения предыдущих стадий технологического процесса, как фильтрация прядильных растворов в производстве вискозных волокон.

Основными факторами, определяющими условия проведения процесса вытягивания полиамидного волокна, по данным Кларе [22], детально исследовавшего этот процесс, являются:

- а) качество полиамида, в частности молекулярный вес, содержание низкомолекулярных фракций и влажность;
- б) скорость формования;
- в) температура формования;
- г) равномерность нити по элементарному номеру;
- д) характер применяемого препарирующего реагента;
- е) климатические условия в прядильном цехе и содержание влаги в свежесформованном волокне.

Минимальная степень полимеризации волокна из поликапролактама, при которой может быть осуществлен нормальный процесс вытягивания, составляет 100, оптимальная — 150. Наличие следов кислорода при полимеризации или формовании волокна может привести к образованию частично «сшитых» полимеров и тем самым — к значительному ухудшению вытягивания волокна.

При содержании в полиамиде свыше 0,1% влаги в сформованном волокне могут появляться пузырьки, что соответственно ухудшает его способность к вытягиванию.

Как уже указывалось выше, с увеличением скорости формования и величины фильерной вытяжки уменьшается степень вытягивания, которая может быть дополнительно достигнута на крутильной машине.

Чем выше равномерность нитей по номеру элементарного волокна, тем меньше возможность их обрыва при вытягивании.

Большое влияние на условия осуществления процесса вытягивания имеет характер реагента, применяемого для препарации (за-

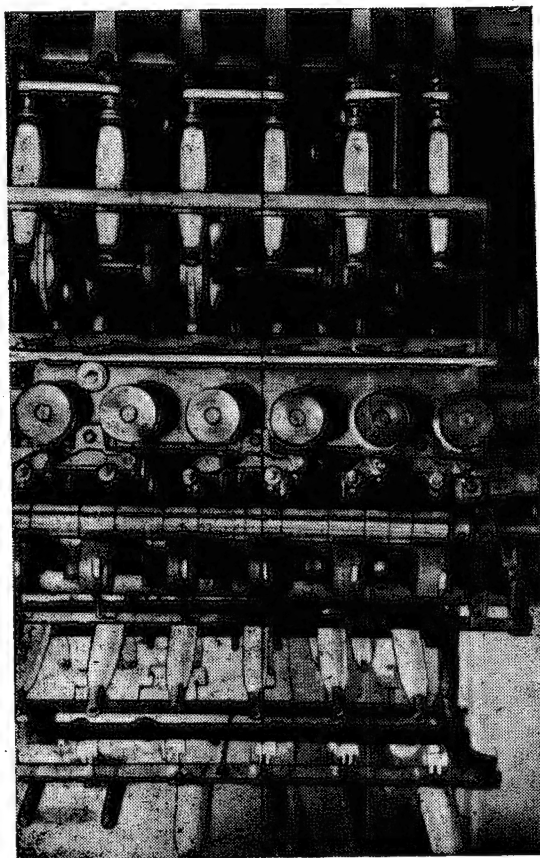


Рис. 144. Общий вид крутильно-вытяжной машины

масливания) волокна на прядильных машинах. Если при препарации из водных эмульсий в волокно вносится много воды, то на поверхности волокна высаживаются низкомолекулярные фракции. Вытягивание волокна в этом случае затрудняется в результате загрязнения нитепроводящих деталей на крутильно-вытяжной машине.

Заметно влияют на процесс вытягивания климатические условия в крутильном цехе. Относительная влажность в цехе при выработке волокна капрон, содержащего лактам, должна составлять 55—65%, а при получении волокна типа нейлон может быть повышена до 72%. Температура в цехе должна поддерживаться в пределах 18—22°. При температуре ниже 16° и выше 28—30° способность волокна к вытягиванию, по данным Кларе [22], ухудшается.

Основными причинами, обуславливающими обрыв элементарных волокон в процессе вытягивания на крутильно-вытяжных машинах, могут быть:

а) наличие утолщенных участков на элементарных волокнах, что может быть вызвано окислением частиц полиамида в процессах полимеризации и формования, или формованием при пониженных температурах (нерасплавленные кусочки полимера), или загрязнением полиамида механическими примесями;

б) высаживание на нитепроводящих деталях низкомолекулярных продуктов, имеющее место при повышенном содержании этих фракций в свежесформованном волокне или при длительном выдерживании волокна до его вытягивания;

в) наличие пузырьков внутри элементарного волокна, что может иметь место при повышенной влажности полиамида, поступающего на прядильную машину;

г) недостаточная или слишком сильная препарация нити (при недостаточном количестве препарирующего реагента на нити увеличивается трение нити, при повышенном количестве препарирующий состав загрязняет детали крутильно-вытяжной машины);

д) предварительное вытягивание отдельных участков нити в процессе формования или предварительного кручения;

е) неравномерность элементарного волокна по номеру.

На крутильно-вытяжной машине нить получает дополнительную крутку в среднем 60 витков на метр.

Так как при вытягивании волокно удлиняется в среднем в 4 раза, то, следовательно, крутка волокна, достигнутая после кручения с вытягиванием при наличии предварительной крутки, составляет $(80 : 4) + 60 = 80$ витков на метр.

Окончательное кручение вытянутого волокна проводится на этажных крутильных машинах. Скорость питания на этих машинах 60—90 м/мин. Число оборотов бобины 8000—10 000 в минуту. Следовательно, при этой операции достигается дополнительная крутка 100—120 витков на 1 м; обычно окончательная крутка полиамидной нити 200—220 витков на 1 м. Для некоторых изделий, требующих

высокой крутки (чулочные изделия с круткой до 1000 витков на 1 м), дополнительное кручение нити обычно проводится на крутильных фабриках.

Значительное повышение производительности крутильных машин для окончательной крутки может быть достигнуто при кручении нити на крутильных машинах с веретенами двойного кручения или в центрифуге, вращающейся с большим числом оборотов (14—16 тыс. об/мин.) [33].

В последнее время М. А. Артеменковым предложен новый вариант интенсификации процесса кручения полиамидных волокон. При работе по этому варианту подкрученное на машинах предварительного кручения волокно подвергают дополнительному кручению на крутильно-вытяжной машине до поступления на вытяжные ролики. Число оборотов веретена — 8000 в 1 мин., скорость приема нити — 40 м/мин. Для обеспечения крутки на крутильно-вытяжной машине устанавливается дополнительный диск на приводном валу. Благодаря дополнительному кручению крутка нити, поступающей на вытяжные ролики, увеличивается до 250—260 витков на 1 м; после вытягивания нити в 3,25 раза эта крутка снижается до 80 витков. Дополнительная крутка вытянутой нити составляет 115—120 витков на 1 м, а суммарная крутка — 185—200 витков. Тем самым последующая крутка становится излишней. При необходимости промывки шелка на бобинах на машинах последующей крутки осуществляется только перемотка нити со шпули на бобину. Эта операция проводится при значительно более высоких скоростях, чем крутка.

Последующие обработки. Вытянутое полиамидное волокно усаживается в горячей воде на 6—8%. Во избежание этого скрученную нить целесообразно подвергнуть термообработке горячей (80—100°) водой или, что дает лучшие результаты, насыщенным паром при 100—120°. Ввиду сильной усадки волокна на бобинах при этой обработке, бобины должны быть изготовлены из прочного материала — стали или дюралюминия.

Для волокна капрон процесс термообработки совмещают с промывкой волокна горячей водой с целью вымывания из него водорастворимых фракций, образовавшихся в процессе формования. Лактам вымывается из нити при промывке ее на бобине водой при температуре 90—95°. Чем выше температура воды, применяемой для промывки шелка, тем эффективнее осуществляется фиксация крутки нити.

При промывке шелка препаративный состав, нанесенный на волокно в процессе формования, смывается. Наличие в промывной воде веществ, примененных для препарации, затрудняет регенерацию из нее лактама.

После окончания промывки нить на бобинах обычно снова обрабатывают препаративным составом.

Аппаратурное оформление процесса промывки полиамидного шелка аналогично аппаратурному оформлению процесса промывки вязкого шелка на бобинах.

После окончания промывки и препарации в большинстве случаев продувают воздух через слой шелка на бобине в течение 3—5 мин. и затем в центрифуге отжимают бобины с шелком. Содержание влаги в нити после отжима снижается с 30 до 10 %. Отжатое волокно сушится в сушилках в течение 4—6 час. при 90—95° и затем выдерживается в помещении с кондиционной влажностью (65 %) до поглощения стандартного содержания влаги (3,5—4 %). После этого нить перематывают на бобинажных машинах на шпули, сортируют и упаковывают. Если препарированный состав не был нанесен после промывки, то нить обрабатывают при перематке. В качестве препарированных реагентов рекомендуется применять [30] поливинилацетат, поливиниловый спирт, эфиры полиакриловой кислоты с небольшими добавками борной кислоты и глицерина или гликоля — для снятия с волокна электрического заряда. Количество реагентов, наносимых на нить, составляет от 3 до 5 % от ее веса.

Предварительную сортировку нити целесообразно проводить на различных стадиях технологического процесса — непосредственно на прядильной машине (по внешнему виду намотки), на крутильно-вытяжных машинах (по числу оборванных волокон) и окончательную сортировку по внешнему виду — на шпулях с крестовой намоткой.

5. ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИАМИДНОГО ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА

Производство штапельного полиамидного волокна представляет большой интерес. Добавление 15—20 % полиамидного штапельного волокна к хлопку или даже к шерсти значительно повышает устойчивость полученных изделий к различным деформациям и резко увеличивает срок их службы. Поэтому применение штапельного полиамидного волокна в смеси с другими волокнами для изготовления разнообразных изделий как для технических целей (например, технические сукна), так и для широкого потребления имеет большое народнохозяйственное значение.

Схема производства штапельного волокна несколько отличается от схемы производства шелка и кордной нити. Как правило, формование капронового штапельного волокна осуществляется непосредственной переработкой расплавленного полиамида, вытекающего из автоклава или из аппарата для непрерывной полимеризации, что значительно упрощает технологический процесс производства. Число отверстий в фильере при формовании штапельного волокна составляет 120—150. Важной задачей является дальнейшее увеличение числа отверстий в фильере и соответственно повышение производительности прядильного места.

Скорость формования штапельного полиамидного волокна ниже скорости формования шелка и составляет обычно 400—500 м/мин. Получаемое волокно вытягивается в 3,8—4,2 раза. Вытягивание производится в несколько стадий между триовальцами. При вытя-

гивании толстого жгута полиамидных волокон происходит значительный разогрев, и этот процесс осуществляется фактически при повышенной температуре (около 100°). После вытягивания разрывная длина штапельного волокна составляет 37—38 км.

Для придания волокну извитости вытянутое штапельное волокно разрезают на штапельки требуемой длины и затем обрабатывают горячей водой. При этой обработке происходит вымывание лактама и одновременно волокно получает некоторую извитость. Хорошая извитость достигается обработкой волокна реагентами, вызывающими его набухание, например 15—20 %-ным раствором H_2SO_4 или растворами солей, а также механической гофрировкой волокна при повышенных температурах.

6. ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИАМИДНОГО МОНОВОЛОКНА

Полиамидное моноволокно с общим номером 2—3 обладает достаточно высокой эластичностью. Это волокно может быть использовано для замены натуральной щетины при изготовлении щеток и других аналогичных материалов.

В последнее время моноволокно высокого номера (450—600) получило сравнительно широкое применение для изготовления чулочных изделий.

Применение моноволокна вместо нити, состоящей из большого числа элементарных волоконцев, представляет большой интерес, так как при этом устраняются наиболее трудоемкие процессы кручения, необходимые для обеспечения связанности и сцепляемости элементарных волоконцев в нити.

При производстве моноволокна низкого номера процесс формирования всегда осуществляется по непрерывной схеме непосредственно после полимеризации. Вытекающий из аппарата расплавленный полиамид подается насосиком в фильеру, струйка расплава, вытекающая из фильеры, поступает в воду и застывает в виде моноволокна, которое принимается на мотовило и затем вытягивается в 3,5—4 раза. Температура воды, в которую поступает свежесформованное моноволокно, оказывает большое влияние на форму среза и на способность волокна к вытягиванию.

Вытянутое моноволокно обычно подвергают процессу термofиксации.

Производительность прядильного места при производстве моноволокна низкого номера очень значительна и составляет 100—150 кг волокна в сутки. Разрывная прочность моноволокна при диаметре 0,5 мм — 27—40 кг/мм², удлинение — 35 %.

7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАМИДНОГО ВОЛОКНА

Одной из особенностей производства полиамидных волокон, особенно шелка, является сравнительно большое количество отходов, в несколько раз превышающее количество отходов при произ-

водстве химических волокон других видов. Отходы образуются при формировании волокна на высоких скоростях, при кручении и, особенно, при вытягивании с одновременным кручением, когда возможен обрыв элементарных волокон.

Одна из основных задач рационализации технологического процесса производства полиамидного волокна — резкое уменьшение количества отходов (рвани) на отдельных стадиях процесса путем повышения равномерности полиамида, улучшения условий формирования волокна и его вытягивания. Однако, пока в производстве полиамидного волокна имеются отходы, особенно важно рационально использовать их.

Оборванные волокна, получаемые в качестве отходов на различных стадиях технологического процесса, различаются между собой по свойствам. В качестве отходов могут быть получены: а) некрученное и невытянутое волокно (отходы на прядильной машине), б) крученное и невытянутое (отходы после предварительного кручения), в) крученное и вытянутое волокно.

В отличие от других волокон, полиамидные волокна, и особенно волокна типа капрон, могут быть снова расплавлены или деполимеризованы до мономера. Эта особенность определяет основные направления использования волокнистых отходов в производстве волокон из поликапролактама.

Отходы, образующиеся при производстве шелка и представляющие собой вытянутые нити, могут быть использованы после некоторых дополнительных обработок в качестве штапельного волокна. Этот способ использования отходов наиболее целесообразен.

Все остальные волокнистые отходы, получаемые в производстве капроновых волокон, а также отходы полиамидов, образующиеся в химическом цехе, могут быть использованы по двум вариантам: а) без разложения полимера до мономера или б) с разложением полимера до мономера.

Отходы полиамида и волокна могут быть снова расплавлены и после фильтрации использованы для получения моноволокна, а в некоторых случаях и штапельного волокна. Эти же отходы могут быть переработаны литьем под давлением в разнообразные изделия (шпули, челноки и т. д.).

Указанные методы использования отходов сравнительно просты, и в тех случаях, когда отходы не очень загрязнены и волокно не окрашено, повторное плавление их достаточно целесообразно.

Разложение отходов полиамида и волокна капрон до капролактама осуществляется нагреванием со щелочью при 300—310°. В этих условиях равновесие сдвигается в сторону образования мономера. Получаемый лактам отгоняется и после многократной дистилляции под вакуумом снова применяется для полимеризации. При этой обработке происходит некоторое разложение лактама, в связи с чем выход мономера не превышает 75—85 % от веса обрабатываемого полимера. Более высокий выход мономера достигается при разложении отходов обработкой их при 300° не щелочью, а водой под

давлением, как предложено А. А. Стрепихеевым и В. Н. Топчибашиевой [34]. При такой обработке разложение поликапролактама не имеет места и выход мономера составляет свыше 90 % от веса полимера.

Для регенерации мономера из отходов могут быть использованы все виды отходов, в том числе окрашенные и матированные волокна.

Для разложения отходов, получаемых при производстве волокна нейлон, необходимо применять иные, более сложные методы.

8. СВОЙСТВА ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Полиамидные волокна обладают комплексом ценных свойств, определяющих целесообразность, а в ряде случаев необходимость их широкого использования для изготовления разнообразных изделий. Остановимся на показателях, характеризующих основные свойства полиамидных волокон:

1. Полиамидные волокна имеют высокую прочность — 40—50 км разрывной длины в сухом состоянии. Путем увеличения степени вытягивания волокна до 420—450 % разрывную прочность можно повысить до 70—75 разр. км. Однако такое повышение прочности целесообразно только при получении кордной нити, строп, канатов и других аналогичных изделий, при эксплуатации которых высокая разрывная прочность имеет основное значение. При изготовлении изделий широкого потребления применение таких высокопрочных полиамидных волокон нецелесообразно, так как эти волокна имеют более низкие эксплуатационные свойства, чем волокна нормальной прочности.

2. Потеря прочности в мокром состоянии волокна не превышает 10 %.

3. Общее удлинение полиамидных волокон составляет 20—25 %. Для кордной нити требуется более низкое удлинение, не превышающее 12—15 %. Снижение удлинения достигается в ряде случаев дополнительным вытягиванием волокна. В мокром состоянии удлинение волокна на 3—5 % выше, чем в сухом состоянии.

4. Полиамидные волокна имеют высокие эластические свойства, что определяет значительную величину обратимых удлинений, высокую прочность нити и устойчивость к многократным деформациям.

Величина полностью обратимых удлинений составляет 35—40 % от общего удлинения волокна. При нагрузке до 20 кг/мм² величина эластических удлинений волокна капрон составляет 90—95 % от общего удлинения, в то время как для шерстяного волокна при этих же нагрузках эта величина не превышает 60—65 %, а для вискозного штапельного волокна — 30—40 % от общего удлинения [35].

Прочность полиамидной нити с узелком — 95 % от разрывной прочности нити без узелка, в то время как для шерсти этот показатель равен 85 %.

Устойчивость полиамидного волокна к многократным деформациям, характеризуемая в известной степени числом двойных изгибов, выдерживаемых волокном до разрыва, примерно в 100 раз больше, чем вискозного штапельного волокна, и в среднем в 10 раз больше, чем хлопка и шерсти [35]. По этому показателю полиамидные волокна превосходят все природные и химические волокна, кроме полиэфирных волокон из полиэтилентерефталата.

Необходимо отметить, что устойчивость полиамидного волокна к многократным деформациям, так же как и к ряду других воздействий, значительно изменяется в зависимости от молекулярного веса и, по-видимому, от химического состава полиамида (число метиленовых групп в элементарном звене). Так, например, по данным Штаудингера и Шнеля [36], при повышении молекулярного веса полиамидного волокна перлон с 10 000 до 15 000 и затем до 18 000 число двойных изгибов, выдерживаемых волокном до разрыва, повышается соответственно с 500 до 1000 и до 6000. По данным Стрепихеева, Шейн и Топчибашевой [37], волокно энант более устойчиво к многократным деформациям, чем волокно капрон (при одном и том же общем и элементарном номере).

5. Полиамидные волокна обладают наиболее высокой устойчивостью к истиранию, превосходя по этому, практически важному показателю волокна всех других типов. Так, если устойчивость полиамидного волокна к истиранию принять за 100%, то для хлопка она составит 10%, для шерсти 5% и для вискозного штапельного волокна 2% [38]. Такая высокая устойчивость к истиранию и определяет целесообразность добавления небольших количеств полиамидного штапельного волокна к другим волокнам, в частности к шерсти, для значительного повышения устойчивости получаемых изделий к истиранию. Например, добавление 15% волокна нейлон к шерсти и к вискозному штапельному волокну повышает устойчивость последних к истиранию соответственно в 4,5 раза и 2 раза [39].

6. Гигроскопичность полиамидных волокон сравнительно невысокая. При относительной влажности воздуха 65% эти волокна поглощают 3,5—4% влаги.

7. Удельный вес полиамидных волокон значительно ниже, чем искусственных и природных, и составляет 1,14 (для волокна капрон и нейлон) и даже 1,04 (для волокна рильсан).

8. Термостойкость полиамидных волокон недостаточно высокая. При температуре 140° прочность полиамидного волокна, определенная непосредственно при этой температуре, снижается на 60—70%. Сравнительно непродолжительный прогрев при повышенной температуре приводит к значительному необратимому снижению прочности волокна. Так, например, по данным Нуса [40], после прогрева в течение 5 час. при 140° прочность полиамидного волокна, определенная при нормальной температуре, снижается на 40%, а удлинение — на 70%. Такая низкая термостойкость полиамидных волокон, по-видимому, объясняется легкой их окисляемостью при повышенных температурах.

Однако термостойкость полиамидного волокна может быть, как это показано в последнее время [41], значительно повышена при добавлении небольшого количества солей меди, в частности стеарата меди. Так, например, если полиамидное моноволокно найлон выдерживает до разрушения нагрев при 150° в течение 48 час., то это же волокно, содержащее 0,5% медной соли стеариновой кислоты (от веса полиамида), выдерживает до распада нагрев в течение 816 час. Еще большее повышение термостойкости волокна имеет место при добавлении смеси веществ, например 0,005—0,01% солей меди (считая на металлическую медь), 1—2% галоидных соединений (KJ или NaJ) и 0,1—0,5% фосфорсодержащих соединений (NaHPO_4 или H_3PO_4). Так, по данным Соммерса [41], моноволокно найлон диаметром 0,04", содержащее 0,3% H_3PO_4 , 0,01% ацетата меди и 1% KJ, выдерживает нагрев в течение 2000 час. при 150° в присутствии воздуха без значительного снижения эластичности.

Повышение термостойкости волокна найлон имеет место и при добавлении небольших количеств многоатомных фенолов, например гидрохинона, β -нафтола, салициловой кислоты и т. д. Наиболее эффективна добавка β -нафтола (0,04—0,4% от веса волокна). После нагрева волокна с такой добавкой в течение 15 мин. при 216° оно сохраняет 40% первоначальной прочности, в то время как волокно, не содержащее этой добавки, сохраняет всего 15% прочности. Указанные вещества наиболее целесообразно добавлять к исходным мономерам перед синтезом полиамида. Механизм действия добавок пока не ясен. Можно предположить, что он сводится к ингибированию радикальных окислительных процессов, имеющих место при термической деструкции полиамида.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что дальнейшее резкое улучшение отдельных показателей качества полиамидных и, по-видимому, других типов химических волокон возможно не только путем изменения свойств исходного полимера (молекулярный вес, полидисперсность, химический состав) и его структуры, но и введением небольших добавок различных веществ. Если данные, приводимые Соммерсом, отвечают действительности, то можно сделать вывод, что полиамидное волокно и, в частности, волокно найлон, к которому добавлено какое-либо из перечисленных веществ, не уступает по термостабильности полиэфирному волокну типа терилен (см. ниже). Возможно, что введением указанных или других аналогичных добавок удастся в большей или меньшей степени устранить основной недостаток волокна типа найлон, заключающийся в низкой его термостойкости при температуре выше температуры плавления, и тем самым осуществить непрерывный процесс синтеза и формирования этого волокна. Дальнейшие исследования в этом направлении представляют значительный интерес.

9. Введением небольшого количества добавок может быть достигнуто и значительное повышение светостойкости полиамидных волокон. Недостаточно высокая светостойкость полиамидного волокна, особенно матированного двуокисью титана, — существенный недостаток синтетических волокон этого типа. Как показал

Эгертон [42], пониженная светостойкость полиамидов объясняется сравнительно легкой их окисляемостью. Наиболее легко окисляются метиленовые группы, находящиеся в элементарном звене макромолекулы рядом с группой NH.

Этот вывод подтверждается тем, что в среде инертного газа (N_2 , CO_2) скорость фотохимической деструкции полиамидов очень невелика. Добавление небольших количеств солей различных металлов, в частности марганца и хрома, значительно повышает светостойкость полиамидного волокна, т. е. уменьшает величину снижения прочности и удлинения после облучения. Некоторые данные, иллюстрирующие влияние добавок различных солей марганца на изменение потери прочности волокна перлон при облучении, приведены в табл. 81.

Таблица 81

Влияние добавления солей марганца* на потери прочности волокна перлон при облучении [38]

Добавка	Потери после облучения в % к начальной величине	
	прочности	удлинения
Без добавки (матированное волокно)	82	85
Уксуснокислый марганец	20	5,5
Нитрат марганца	16,3	20,5
Хлорид „	1,84	0,38
Стеарат „	6,91	12,5

Уменьшение потери прочности в результате облучения достигается и при добавлении солей хрома. Например, волокно найлон, обработанное солями хрома (0,02—0,2% от веса волокна, считая на металлический хром), после 4 мес. облучения на солнечном свете (весна, лето) теряет в прочности 25%, в то время как необработанное волокно в тех же условиях облучения теряет 80% прочности [41]. Соли хрома, в частности ацетат хрома, можно добавлять в небольших количествах (не более 0,1%) перед процессом полимеризации капролактама. Добавление солей в таких количествах не влияет на процесс полимеризации.

Повышение светостойкости волокна может быть достигнуто и введением органических добавок, в частности салола, гидрохинона, резорцина, а также 2-меркаптобензоимидазола (0,1—1% от веса волокна). Для окончательного выяснения вопроса о целесообразности введения этих добавок необходимо исследовать их влияние на комплекс свойств волокна (в частности, на интенсивность старения), а также разработать наиболее рациональные методы осуществления этой операции.

10. Полиамидное волокно, так же как и другие синтетические волокна, вполне устойчиво к действию микроорганизмов (гни-

* Соли марганца добавлены в количестве 0,01 моля на 1 моль лактама.

ние) и большинства химических реагентов, в частности щелочей. К концентрированным минеральным кислотам полиамидные волокна не устойчивы, не вполне устойчивы они к действию окислителей.

Предварительные данные по исследованию волокна энант [44] показывают, что это волокно более устойчиво к действию многократных деформаций и обладает более высокой свето- и термостойкостью, большим начальным модулем и значительно большей устойчивостью к действию гидролизующих реагентов (кислоты, щелочи), чем волокно капрон. Эти интересные данные требуют дополнительной проверки.

Как и волокна, получаемые формованием из раствора, полиамидное волокно, получаемое формованием из расплава, имеет неоднородную структуру. По данным Швертассека [43], поликапролактанное волокно силон, вырабатываемое методом непрерывной полимеризации, формования и вытягивания, характеризуется наличием поверхностного слоя (ориентационная оболочка), который набухает в 25 %-ной серной кислоте значительно менее интенсивно, чем внутренний слой. Толщина этого поверхностного слоя составляет 2,2 мк. Температура плавления поверхностного слоя больше, чем внутреннего, и в одних и тех же условиях он окрашивается менее интенсивно, чем внутренний слой волокна [43].

Наряду с приведенными показателями, обеспечивающими высокие потребительские и эксплуатационные свойства полиамидных волокон, эти волокна имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их переработку и практическое использование.

К основным недостаткам полиамидных волокон относятся следующие:

1. Низкий начальный модуль, значительно уступающий начальному модулю других химических волокон. Так, например, нагрузка, необходимая для вытягивания полиамидного волокна капрон на 1%, в 4—5 раз ниже, чем необходимая для вытягивания полиэфирного волокна из полиэтилентерефталата. Величина начального модуля может быть увеличена повышением степени вытягивания волокна. Низкий начальный модуль существенно затрудняет использование полиамидного волокна в шинах, где необходимо обеспечить, по возможности, сохранение размеров кордной ткани при различных деформациях, возникающих в процессе эксплуатации шин. Начальный модуль волокна капрон несколько ниже, чем волокна нейлон. Волокно рильсан имеет в 2 раза более высокий начальный модуль, чем волокна капрон и нейлон.

2. Чрезмерная гладкость полиамидных волокон, обуславливающая пониженную сцепляемость их с другими волокнами. Например, при смешивании капронового штапельного волокна с шерстью капроновое волокно «вылезает» в процессе эксплуатации на поверхность ткани, вследствие чего нарушается структура и ухудшается внешний вид изделия [45]. Повышенная гладкость волокна и малая его сцепляемость с другими волокнами обуславливает отделение некоторых нитей от общей структуры ткани и образование ворса на ее поверх-

ности. В результате высокой прочности полиамидных волокон и особенно их высокой устойчивости к истиранию, эти нити не обрываются, а скатываются на поверхности ткани в шарики, что значительно ухудшает внешний вид изделий. Уменьшение гладкости нити в значительной степени устраняет этот недостаток.

Повышенной гладкостью полиамидных нитей объясняется также и большой спуск петель в чулках и других трикотажных изделиях из полиамидных волокон, а также неприятный блеск этих изделий.

Для уменьшения гладкости полиамидных волокон их обрабатывают кислотами и различными препарирующими реагентами (в частности, раствором $ZnCl_2$). Однако все эти мероприятия не дают достаточных результатов.

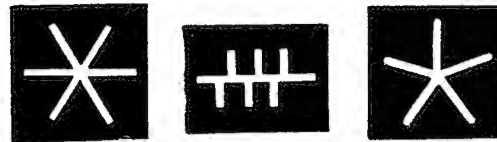


Рис. 145. Профилированные отверстия фильер

Наиболее интересным методом устранения чрезмерной гладкости волокна является, по-видимому, предложенный в последнее время метод формирования полиамидного волокна с применением

фильер, у которых отверстия не круглые, а профилированные (рис. 145). При этом получается волокно не с круглым, а с зигзагообразным срезом.

Механические свойства волокон, получаемых при формировании на фильерах с профилированными отверстиями, не отличаются от аналогичных свойств волокон, получаемых при формировании на фильерах с круглыми отверстиями. Волокна с профилированным сечением обладают пониженным блеском и почти не требуют матирования. Это обстоятельство очень важно, если учесть трудности проведения процесса матирования полиамидных волокон, особенно при получении полиамидов методом непрерывной полимеризации, а также резкое понижение светостойкости волокон при введении даже небольших количеств TiO_2 . Носкость чулок, полученных из профилированного полиамидного волокна, благодаря меньшему числу узлов и затяжек, образующихся в процессе их носки, по предварительным данным, выше носкости чулок из обычных полиамидных волокон. При изготовлении чулок из профилированного полиамидного волокна нет необходимости придавать волокну высокую крутку (1000—1200 витков на 1 м) во избежание спуска нити в чулке [47]. Для этой цели достаточна крутка в 400—500 витков на 1 м. Одновременно повышается кроющая способность волокна, что приводит, по данным Берингера [47], к уменьшению на 23 % расхода волокна при изготовлении изделий и улучшению полноты изделий на ощупь.

Дальнейшее изучение возможностей использования при формировании в производственных условиях профилированных фильер для производства различных полиамидных волокон, выявление пре-

имуществ и недостатков изделий, получаемых из полиамидных волокон профилированного сечения, представляет большой интерес. Если приведенные выше данные подтвердятся при широкой проверке и эти фильеры удастся использовать в производственных условиях, то один из основных недостатков полиамидных волокон при изготовлении изделий широкого потребления сможет быть, в большей или меньшей степени, устранен.

3. Плохой гриф полиамидных волокон. Полиамидные волокна недостаточно упруги на ощупь и напоминают по этому показателю воск.

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных действию капролактама и изделий из полиамидных волокон на организм человека. Специально проведенные исследования [48] показали, что капролактама не является токсичным продуктом и не оказывает вредного влияния на здоровье рабочих.

Детальная работа Мехеельса [49] посвящена исследованию вредности изделий из волокна перлон. Установлено, что в полиамидных тканях нет никаких микроорганизмов, которые вредно действуют на кожу человека. Однако через перлоновые ткани плохо проходит пот, примерно в 7 раз медленнее, чем через ткани из гидрофильных волокон. Поэтому между кожей и полиамидной тканью образуются области повышенной влажности, в которых выделяются жировые и белковые вещества пота, что может явиться в ряде случаев причиной раздражения кожи при носке изделий из полиамидных волокон. При носке чулок из полиамидных волокон поглощается повышенное по сравнению с чулками из других волокон количество жира из пота. Для удаления пота из таких изделий необходимо периодически стирать их не только в холодной, но и в теплой воде.

Изложенные выше свойства полиамидных волокон определяют наиболее целесообразные области их применения.

Из ассортимента изделий широкого потребления полиамидный шелк наиболее широко используется для изготовления чулочно-носочных изделий, а также бельевых и плательных тканей.

Штапельное полиамидное волокно в смеси с другими волокнами (хлопок, шерсть, вискозное волокно) широко применяется для изготовления тканей. Количество полиамидных волокон в смеси обычно не превышает 20—25%. Так как другие волокна, применяемые в смеси с полиамидным волокном, обладают высокой гигроскопичностью, то пониженное поглощение влаги полиамидным волокном в этом случае не имеет существенного значения. Использование полиамидного штапельного волокна в смеси с другими волокнами очень эффективно и дает возможность значительно увеличить срок службы изделий. Так, по данным Берингера [50], добавление к вискозному штапельному волокну 15% перлонового штапельного волокна увеличивает срок носки мужских носков с 87 до 170 дней. Увеличение содержания перлонового штапельного волокна в смеси до 30% повышает срок носки до 240 дней. В тканях из смеси волокон добавление перлона имеет меньший эффект. Тем не менее,

срок службы ткани, изготовленной из 70 % вискозного и 30 % перлонового штапельного волокна, на 35 % больше, чем ткани только из вискозного волокна.

Для технических целей полиамидное волокно применяется преимущественно при изготовлении следующих материалов: а) высокопрочного корда; б) электроизоляционных материалов, в) прочных негниющих рыболовных сетей, строп, канатов; г) фильтровальных тканей, устойчивых к действию различных химических реагентов (кроме концентрированных кислот); д) технических тканей (в смеси с другими волокнами).

9. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАМИДЫ И ВОЛОКНА НА ИХ ОСНОВЕ

Описанные выше типы полиамидов и полиамидных волокон, получившие практическое применение, характеризуются следующими особенностями в отношении строения и химического состава макромолекул:

1. Регулярное строение макромолекул, закономерное чередование в них различных атомных групп, что обуславливает образование большого числа водородных связей между макромолекулами и, соответственно, низкую растворимость полимеров.

2. Ограниченное число функциональных групп в макромолекуле полимера (метиленовые группы и группы CONH).

Модификация свойств полимера — изменение его растворимости, температуры плавления и других важных технических показателей — может осуществляться двумя путями: а) нарушением регулярности его строения и б) изменением химического состава макромолекул, в частности введением в макромолекулу новых функциональных групп.

Получение полиамидов с нерегулярным строением и волокон на их основе

Нарушение регулярности строения полиамида достигается получением совместных полимеров. Некоторое применение из таких полиамидов получили продукты совместной полимеризации (или поликонденсации) капролактама и соли АГ (так называемый эфтрелон), а также капролактама и соли гексаметилендиамина с другими дикарбоновыми кислотами, в частности, продукт совместной поликонденсации капролактама и соли ТГ (терефталевая кислота и гексаметилендиамин).

При совместном нагревании (поликонденсации) капролактама и соли АГ в тех же условиях, в которых получают полиамиды типа капрон и нейлон, образуется полиамид следующего строения:



В отличие от полиамидов капрон и нейлон, продукт сополимеризации (или, точнее, сополиконденсации) не имеет регулярного

строения, так как чередование четырех, пяти и шести метиленовых групп, находящихся между амидной связью, в макромолекуле может быть различно, в зависимости от соотношения исходных компонентов. Нарушение регулярности строения приводит к уменьшению возможности образования водородных связей между макромолекулами и, соответственно, к повышению растворимости полиамидов и снижению температуры их плавления.

Резкое повышение растворимости полиамидов, получаемых путем сополиконденсации, по сравнению с полиамидами типа найлон и капрон, является одним из немногих примеров в физико-химии полимеров, когда различная растворимость определяется не различиями в молекулярном весе и химическом составе, а только нарушением регулярности строения макромолекул полимера (закономерного чередования функциональных групп).

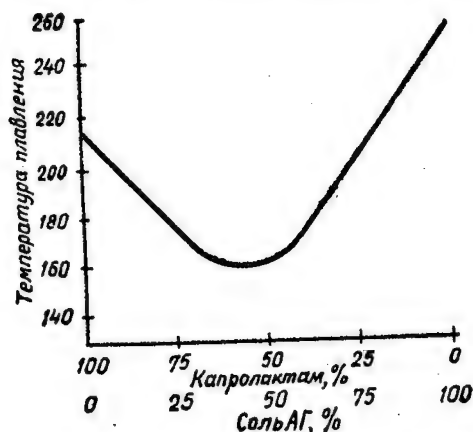


Рис. 147. Влияние соотношения мономеров на температуру плавления модифицированного полиамида

получаемые при содержании в исходной смеси мономеров от 25 до 70% капролактама, полностью растворяются в смеси метилового или этилового спирта и воды (90:10) при повышенных температурах (40—50°), образуя не только разбавленные, но и кон-

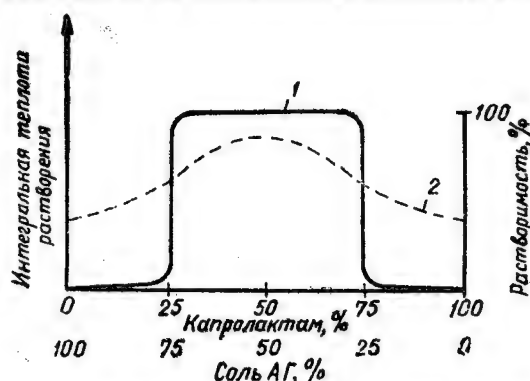


Рис. 146. Влияние соотношения мономеров на свойства модифицированного полиамида:

1 — растворимость в смеси метилового или этилового спирта и воды (90:10); 2 — интегральная теплота растворения

Влияние соотношения мономеров на свойства получаемого полиамида показано на рис. 146 и 147.

Как видно из рис. 147, температура плавления сополиамидов значительно ниже, чем полиамидов капрон и найлон. Так, например, продукт, получаемый при совместной поликонденсации 50% (молярных) капролактама и 50% соли АГ, плавится при 160—165°. Одновременно значительно повышается растворимость полиамидов. Полиамиды, полу-

центрированные растворы. Эти модифицированные полиамиды применяются для формования пленок из раствора.

Сополиамиды обладают также и повышенной гигроскопичностью. Если, например, при 100%-ной относительной влажности полиамиды типа нейлон сорбируют 7% влаги, то сополиамид, содержащий 40% гексаметиленадипамида и 60% капролактама, сорбирует в тех же условиях 14% влаги [52].

Полиамиды смешанного состава могут быть получены [51] не только путем совместной поликонденсации различных мономеров, но и совместным плавлением полиамидов капрон и анид при температуре 280—285° в течение 8—20 час. В этих условиях происходит перераспределение связей (переамидирование) между макромолекулами и получается сополиамид, аналогичный по ряду свойств сополиамиду соли АГ и капролактама. В отличие от полиамидов регулярной структуры — мутных и непрозрачных — смешанные полиамиды обладают высокой прозрачностью.

Волокно эфтрелон получается из сополиамида капролактама и соли АГ при содержании в сополиамиде 10—20% капролактама и 90—80% соли АГ [53].

Полиамид эфтрелон имеет ряд преимуществ перед полиамидом типа нейлон. Он более устойчив к длительному выдерживанию и к действию кислорода воздуха при повышенных температурах, что облегчает формование из него волокна. Температура плавления полиамида эфтрелон на 15—20° ниже, чем полиамида нейлон.

К преимуществам волокна эфтрелон по сравнению с волокном капрон относятся:

а) более высокая температура плавления (237—240° вместо 215°);

б) меньшее содержание низкомолекулярных фракций (2% вместо 10—12%), благодаря чему отпадает необходимость экстракции этих продуктов как из измельченной крошки, так и из сформованного волокна;

в) более широкая сырьевая база.

Волокно ветрелон получается из смешанного полиамида, образованного поликонденсацией соли ТГ (терефталевая кислота и гексаметилендиамин) и капролактама при содержании капролактама в сополиамиде от 30 до 45%. При содержании в сополиамиде 45% капролактама температура плавления составляет 245°. Это волокно менее устойчиво к истиранию, чем волокно типа капрон, но обладает значительно более высокой объемной эластичностью, близкой к аналогичному показателю полиэфирного волокна.

Полиамидные волокна трелон (как эфтрелон, так и ветрелон) значительно сильнее усаживаются при повышенной температуре, чем волокна капрон и нейлон. Для устранения этого недостатка волокна трелон необходимо подвергать термофиксации. Так, например, если необработанное волокно трелон усаживается в кипящей воде на 13%, то после прогрева при 100° оно усаживается уже на 5%, а после прогрева при 130° усадка волокна уменьшается до 3% [53].

Изменение химического состава макромолекулы полиамидов и полиамидных волокон

Изменение химического состава полиамидов может быть осуществлено двумя путями: а) изменением соотношения между числом метиленовых групп и групп CONH в макромолекуле полиамида (при сохранении регулярной структуры) и б) введением новых функциональных групп в макромолекулу.

Изменение соотношения между числом метиленовых групп и групп CONH. Изменение соотношения между числом метиленовых групп и групп CONH в макромолекуле наиболее просто осуществить при получении полиамидов типа найлон, применяя для поликонденсации различные дикарбоновые кислоты и диамины. Подробные данные о различных диаминах и дикарбоновых кислотах, используемых для производства полиамидов, и температуре плавления полученных полиамидов приводятся в монографии Коршака [19], а также в детальном обзоре Коршака, Фрунзе и Матвеевой [54].

Изменение соотношения между числом метиленовых групп и групп CONH не влияет на растворимость полиамида (при сохранении регулярной структуры), но значительно влияет на его температуру плавления. Как правило, с увеличением числа неполярных метиленовых групп, расположенных между полярными группами CONH в макромолекуле полиамида, температура его плавления снижается*.

Полиамиды с нечетным числом метиленовых групп в элементарном звене плавятся при более низкой температуре, чем полиамиды с четным числом этих групп. Так, например, температура плавления полиамида энант, в элементарном звене которого содержится 6 метиленовых групп, на 10° выше, чем полиамида капрон, в элементарном звене которого имеется 5 метиленовых групп. Эта особенность, которую необходимо учитывать при регулировании свойств получаемых полиамидов, объясняется, по-видимому, большей трудностью образования водородных связей между макромолекулами полиамидов с нечетным числом метиленовых групп в элементарном звене.

Частичная замена метиленовых групп в макромолекуле полиамида на атом кислорода или серы приводит к снижению температуры плавления [56].

В многочисленных исследованиях, посвященных вопросу о влиянии химического строения полиамида на его свойства, изучалось преимущественно изменение температуры плавления полиамида при изменении его состава. Систематических исследований, в которых бы выяснялось влияние изменения состава полиамида (соотношение метиленовых и амидных групп в макромолекуле, на-

* Более детально о влиянии химического строения мономеров (число метиленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты и диамина, применение алифатических и ароматических диаминов) и их соотношения на температуру плавления смешанных полиамидов см. в работах Коршака и Фрунзе [55].

личие ароматических радикалов и т. д.) на ряд других важнейших свойств, в частности на гибкость цепи, а также на условия формирования и свойства получаемого волокна, в литературе не имеется. Это значительно затрудняет рациональное и обоснованное изменение химического состава полиамида для регулирования свойств получаемых волокон в требуемом направлении.

Введение новых функциональных групп в макромолекулу полиамида. Введение CH_3 -группы. Частичное замещение водорода в группе NH (N-замещенные полиамиды) или в группе CH_2 (C-замещенные полиамиды) группой CH_3 значительно снижает интенсивность межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, температуру плавления полиамида*. Так, при замене водорода метильной группой в 25% от общего числа NH -групп в молекуле полиамида температура плавления полиамида снижается с 255 до 180°, а при замене водорода в 50% от общего числа NH -групп — до 30—40°. При замене водорода метильной группой во всех группах NH и, следовательно, при практически полном устранении возможности образования водородных связей между макромолекулами температура плавления полиамида снижается до -75°. Вместо твердого, прочного высокоплавкого полиамида получается жидкость, затвердевающая при очень низкой температуре. Данные об изменении температуры плавления и величины эластического удлинения полиамидов при замещении различного числа групп NH в макромолекуле группой NCH_3 приведены в табл. 82.

По-видимому, при применении для производства волокон N-замещенных полиамидов невысокой степени замещения удастся дополнительно повысить эластичность полиамидов и получить волокна, обладающие каучукоподобными свойствами.

Таблица 82

Влияние количества групп NCH_3 в макромолекуле полиамида типа найлон на его температуру плавления и эластическое удлинение [57]

Число групп NCH_3 в % от общего числа NH -групп	Температура плавления в °	Удлинение волокна в %
0	255	20
25	200	150
50	60	1400
70	-50	—
100	-75	—

Снижение интенсивности межмолекулярного взаимодействия и понижение температуры плавления имеет место и при получении C-замещенных полиамидов. В этом случае на температуру плавления

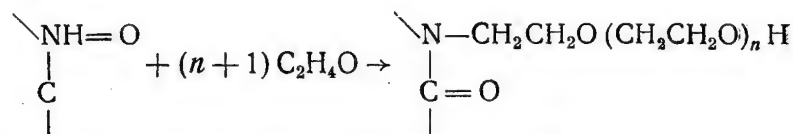
* Детальней по этому вопросу см. в кн. «Волокна из синтетических полимеров», под ред. Р. Хилла, ИЛ, 1957, стр. 134.

ния влияет не только число метильных групп в макромолекуле, но и положение их в элементарном звене [57]:

Строение элементарного звена	Температура плавления в °
$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$	265
$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHNCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$	180
$-\text{COCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$	216

Введение полярных групп. Введение в молекулу полиамида полярных, в частности гидроксильных, групп значительно улучшает некоторые практически важные свойства полиамида и получаемых из него волокон (гигроскопичность и окрашиваемость). Гидрофильные группы наиболее просто могут быть введены путем замещения водорода в группе NH. Существенный интерес представляют N-замещенные полиамиды, полученные в последнее время при взаимодействии полиамида с эпоксисоединениями, в частности с окисью этилена [58].

Продукт, полученный при взаимодействии полиамида типа найлон с окисью этилена, носит название гидроксиэтилнайлон. Эта реакция, представляющая собой один из вариантов реакции синтеза разветвленных или привитых полимеров*, которая в последнее время получает все более широкое применение, осуществляется по схеме:



$n=3,09 \div 6,42$ (в условиях проведения опытов [58]).

Обработка полиамида в виде волокна, крошки или пленки жидкой окисью этилена проводится в течение 10—72 час. (в зависимости от требуемой степени замещения групп NH) в стальной бомбе при 80°. Обычно получают сополимер, в котором с окисью этилена прореагировало от 15 до 40% общего количества NH-групп, находящихся в макромолекуле полиамида. Разветвленные полиамиды существенно отличаются по свойствам от N-замещенных полиамидов, описанных выше. Они обладают повышенной гибкостью и гидрофильностью, характерной для полиэтиленоксида. Температура

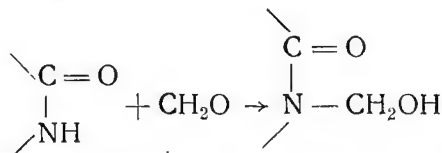
* О реакции получения привитых полимеров см. «Успехи химии и технологии полимеров», сб. 1, Госхимиздат, 1955, стр. 143; сб. 2, 1957.

плавления гидроксиэтилнайлона невысокой степени замещения незначительно отличается от температуры плавления найлона. Так, например, при введении 15% окиси этилена (от веса полиамида) температура плавления полиамида типа найлон снижается до 235—240°. Продукт такой степени замещения растворим в тех же растворителях, что и исходный полиамид. Гидрофильность полиамида и проницаемость его для водяных паров при введении оксиэтильных групп значительно повышаются. Так, при введении 32% окиси этилена (от веса полиамида) проницаемость водяных паров через пленку модифицированного полиамида повышается в 5—6 раз по сравнению с проницаемостью через пленку из исходного полиамида.

Синтез гидроксиэтилнайлона сравнительно сложен, и модифицированный полиамид этого типа целесообразно получать, по-видимому, только в особых случаях. Данных о формировании волокна из гидроксиэтилнайлона пока не имеется. Указывается только, что прочность пленок, получаемых из этого продукта, в 2—3 раза ниже, чем пленок из найлона, при соответствующем повышении удлинения.

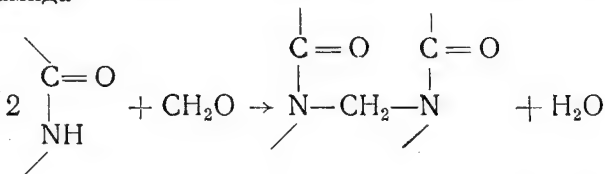
Некоторое повышение гидрофильности полиамидов или полученных из них волокон может быть осуществлено обработкой их формальдегидом. Эта реакция протекает по двум схемам:

а) образование метилольного производного полиамида

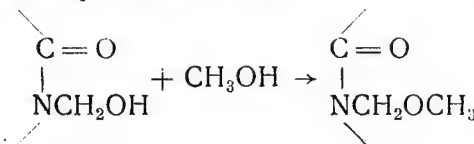


и соответствующее повышение его гидрофильности в результате введения гидроксильных групп;

б) образование химических связей между макромолекулами в результате взаимодействия формальдегида с двумя макромолекулами полиамида



Имеется указание [59], что сформованное и вытянутое волокно типа найлон, обработанное формальдегидом и подвергнутое последующему метоксилированию по схеме



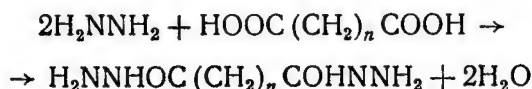
используется в трикотажной промышленности для получения эластичных чулочно-носочных изделий.

10. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИНОТРИАЗОЛОВ И ВОЛОКОН НА ИХ ОСНОВЕ

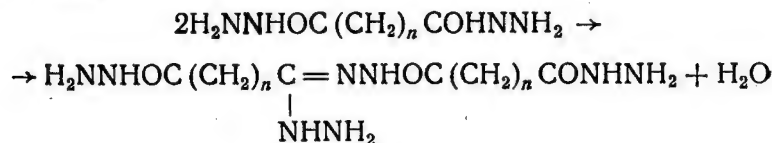
Полиамиды этого типа производятся в последние годы в Англии.

Полиаминотриазолы получают по следующей схеме:

а) при взаимодействии дикарбоновых кислот и гидразина образуется дигидразид дикарбоновой кислоты:

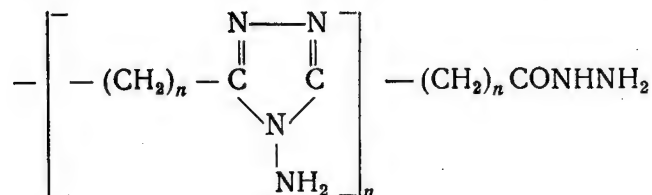


б) при нагревании дигидразидов дикарбоновых кислот получается димер:



в) при дальнейшем нагревании продолжается реакция поликонденсации и одновременно образуются циклы в макромолекуле,

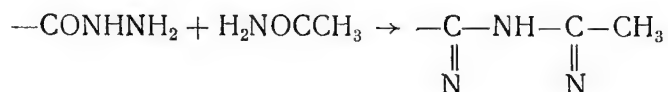
В результате получается поли-4-амино-1,2,4-триазол:



В зависимости от характера применяемой дикарбоновой кислоты полиаминотриазолы имеют температуру плавления от 230 до 300°. Температура плавления полиаминотриазолов, обычно получаемых на основе себаценовой кислоты, составляет 256—260°. Удельный вес этих полиамидов 1,12. Так же как и полиамиды других типов, они растворимы в муравьиной кислоте и феноле.

Синтез полиаминотриазолов проводится при 210° в течение 15 час. Затем температуру повышают до 270° и образующийся полиамид дополнительно выдерживают при такой температуре 3 часа. Полиамид, используемый для формирования волокна, обычно стабилизируют по концевым группам добавлением небольшого количе-

ства альдегида или амида, в частности ацетамида по схеме:



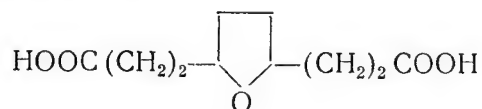
Формование полиаминотриазольного волокна и последующая его обработка осуществляются так же, как и обычного полиамидного волокна. Получаемое в настоящее время в опытном масштабе полиаминотриазольное волокно имеет следующие показатели: разрывная длина 36—40 км, удлинение 20%, гигроскопичность (при 65%-ной относительной влажности) 3—4%. Начальный модуль упругости этого волокна значительно выше, чем у обычных полиамидных волокон, и только незначительно уступает модулю полиэфирного волокна. Светостойкость полиаминотриазольного волокна такая же, как и других полиамидных волокон. Это волокно вполне устойчиво к щелочам даже при повышенных температурах, но недостаточно устойчиво к действию концентрированных кислот и окислителей.

В ближайшие годы, по-видимому, будет решен вопрос о целесообразности промышленного производства этого волокна и установлены основные области его применения.

Получение полиаминотриазольного волокна, заметно не отличающегося по свойствам от обычных полиамидных волокон, дает возможность при синтезе полиамидов заменять диамины гидразином и тем самым несколько расширяет сырьевую базу для производства полиамидных волокон. Наличие боковых групп в макромолекуле полиамида повышает его реакционную способность и улучшает крашиваемость. Получение полиаминотриазольного волокна представляет также и теоретический интерес. Этот факт показывает, что наличие циклов в элементарном звене макромолекулы полимера не препятствует процессу формования и получению прочного волокна.

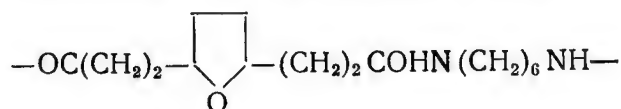
* * *

В последнее время были опубликованы данные [60] о возможности синтеза полиамидного волокна, также содержащего циклы в элементарном звене макромолекулы, на основе тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой кислоты:



Эта кислота получается из фурфурола и леволиновой кислоты. При взаимодействии тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой кислоты

с гексаметилендиамином образуется полиамид состава:



Этот полиамид растворяется в тех же растворителях, что и полиамиды капрон и нейлон, а при повышенной температуре — также в этиловом спирте, этиленгликоле, пиридине, уксусной кислоте, смеси спирта и бензола. Температура плавления полиамида этого типа 182—184°. Формование волокна проводится при 190—200°. После вытягивания получается волокно со значением разрывной длины в сухом состоянии 27—30 км, в мокром — 22—25 км.

Введение тетрагидрофуранового цикла в макромолекулу полиамида ослабляет межмолекулярное взаимодействие, соответственно, повышает растворимость, гигроскопичность и крашиваемость полиамидного волокна при одновременном некотором снижении его прочности и температуры плавления. Получение полиамидных волокон этого типа представляет интерес с точки зрения расширения сырьевой базы для производства полиамидов (использование пентозанов для получения дикарбоновой кислоты, а в дальнейшем, возможно, и диаминов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Collected papers of W. H. Carothers, New York, 1940.
2. W. Carothers, G. Berchet, J. Am. Ch. Soc., **52**, 5289 (1930).
3. Chem. Eng. Progress, № 9, 394 (1955).
4. И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. А. Рымашевская, Э. В. Хаит, ЖОХ, **17**, 987, 1326 (1947).
5. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Ученые записки МГУ, вып. 164, 87 (1953); ДАН, ХСV, № 4, 829 (1954), № 5, 1017 (1954); С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, «Коллоидный журнал», XIV, № 3, 187 (1952).
6. W. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2548 (1929).
7. P. Schlack, Mell. Textilber., **7**, 778 (1956).
8. З. А. Роговин, А. А. Стрепихеев, А. С. Прокофьева, ЖОХ, **17**, 1321 (1947).
9. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, ДАН, XXXVI, № 6, 1155 (1952).
10. С. М. Скуратов, В. В. Воеводский, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Ученые записки МГУ, вып. 164, 103 (1953).
11. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, «Коллоидный журнал», XIV, № 3, 185 (1952).
12. С. М. Скуратов, В. В. Воеводский, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, ДАН, ХСV, № 4, 289 (1954).
13. Hanford, Joyce, J. Pol. Sci., **3**, 107 (1947); O. Wichterle, Faserforsch. u. Textiltechnik, **6**, № 6, 237 (1955); O. Wichterle, L. Sedláček, J. Kralíček, Faserforsch. u. Textiltechnik, **6**, 653 (1955).
14. W. Griehl, Faserforsch. u. Textiltechnik, **7**, № 5, 207—208 (1956).
15. D. Heikens, Makr. Ch., XVIII—XIX, 62 (1956).

16. O. Wichterle, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 6, 237 (1955).
17. H. Ludewig, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 2, № 9, 341 (1953).
18. А. И. Корещкая, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, Гизлегпром, 1955, стр. 134.
19. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1950, стр. 227 и след.
20. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, «Химическая наука и промышленность», II, № 1, 2 (1957).
21. R. Benniowitz, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 5, № 4, 155 (1954).
22. H. Klare, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 6, 219 (1955); см. также Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956, стр. 165—175.
23. W. Griehl, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 6, 260 (1955); A. Gordijenko, W. Griehl, H. Sieber, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 3, 105 (1955).
24. F. Wiloth, *Makr. Ch. XIV*, № 2—3, 156 (1954).
25. H. Ludewig, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 3, № 9, 355 (1955).
26. Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956, стр. 137.
27. Г. Хопф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1957.
28. Н. В. Михайлов и Э. З. Файнберг, «Коллоидный журнал», 18, № 1 (1956); № 2 (1956).
29. H. Böhringer, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 3, № 10, 381 (1952).
30. N. Abbott, *J. Text. Inst.*, 41, T 56 (1950).
31. O. Rez, E. Schuller, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 4, 152 (1955).
32. Quig, *Text. Res. J.*, 23, 280 (1950).
33. С. А. Таиров, А. Б. Чачхияни, Оборудование заводов искусственных волокон, Гизлегпром, 1955, стр. 413—414.
34. А. А. Стрепихеев, В. Н. Топчибашева; авт. свидетельство № 9238.
35. I. Wreith, *Text. Rundschau*, 7, 323 (1952).
36. H. Staudinger, O. Schnell, *Makr. Ch.*, 1, 58 (1947).
37. А. А. Стрепихеев, Т. И. Шейн, В. Н. Топчибашева, «Текстильная промышленность», № 1, 33 (1956).
38. Г. Хопф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1957.
39. R. Mullard, P. Thornton, *J. Text. Inst.*, 43, № 8, P413 (1952).
40. O. Nuß, *Text. Praxis*, 7, № 8, 572 (1952).
41. I. Sommers, *Mane-Made Textiles*, XXXII, № 377, 58 (1955).
42. Egerton, *J. Soc. Dyers a. Colourists*, 43, 336 (1948).
43. K. Schwertassek, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 5, № 11, 443 (1954).
44. Р. С. Муромова, Т. И. Шейн, «Химическая наука и промышленность», 1, № 1, 32 (1956).
45. Ф. И. Райхлин, Научно-исследовательские труды ЦНИИШерсти, вып. 10, Гизлегпром, 1955, стр. 80.
46. H. Böhringer, F. Bolland, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 5, 199 (1955).
47. H. Böhringer, *Melliand Textilber.*, 36, 677 (1955).
48. F. Hohensee, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 2, № 8, 299 (1954).
49. O. Mecheels, *Melliand Textilber.*, 36, № 11, 1129 (1955).
50. H. Böhringer, *Textil u. Faserstofftechnik*, 6, № 8, 345 (1956).
51. W. Caltin, E. Czerwin, R. Wiley, *J. Pol. Sci.*, II, № 4, 412 (1947).
52. Я. Э. Бернацкая, Г. И. Кудрявцев, Обмен техническим опытом, сб. 3, «Искусственное волокно», Гизлегпром, 1952, стр. 88; Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, ИЛ, 1957.
53. H. Ludewig, *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, № 6, 277 (1955).
54. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, «Успехи химии», 25, 419 (1956).
55. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, 103, № 5, 643 (1955); № 4, 623 (1955); Известия АН СССР, отд. химич. наук, № 3, 551 (1955); № 4, 756

- (1955); № 5, 934 (1955); № 1, 98 (1956); В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, «Успехи химии», 25, 419 (1956).
56. R. Hill, E. Walker, J. Pol. Sci., 3, 609 (1948); Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, ИЛ, 1957.
57. R. Hill, Journ. Soc. Dyers a. Colourists, 68, № 5, 158 (1952); З. А. Поговин, «Успехи химии», XXII, № 3, 299 (1954).
58. H. Haas, I. Cohen, A. Ogbesly, E. Korlin, J. Pol. Sci., XV, 427 (1955).
59. I. W. Fischer, J. Appl. Ch., 4, № 4, 212 (1954).
60. I. Hachihanz, I. Hayaschi, Makr. Ch., XIII, № 2—3, 201 (1954).
-

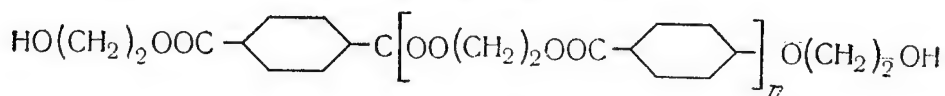
Глава XX

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН

Возможность получения линейных полиэфиров по реакции поликонденсации и формования из них волокна была впервые показана Карозерсом и Арвином [1] в 1929 г. Однако полиэфиры, полученные ими путем поликонденсации в большинстве случаев алифатических дикарбоновых кислот и гликолей, имели температуру плавления ниже 100° и поэтому не представляли существенного интереса для производства синтетических волокон.

Исследование возможности получения полиэфиров, пригодных для производства высококачественных синтетических волокон, было продолжено английскими химиками Уайнфельдом и Диксоном. В 1941 г. они получили высокоплавкие полиэфиры, образующие прочные нити, используя в качестве исходного компонента для поликонденсации с этиленгликолем не алифатическую, а ароматическую дикарбоновую кислоту, у которой карбоксильные группы находятся в пара-положении, — терефталевую кислоту.

Этот полиэфир имеет следующий состав:



Полиэтилентерефталат

Впервые волокно из полиэфиров терефталевой кислоты и этиленгликоля было получено Уайнфельдом и Диксоном в 1944 г. на небольшой опытной установке. В 1949 г. в Англии же была введена в эксплуатацию первая производственная установка по синтезу полиэфиров и получению из них волокон, а с 1950 г. начинается промышленное производство полиэфирного волокна в Англии, Канаде и в США. В последующие годы производство полиэфирного волокна из полиэтилентерефталата значительно увеличилось. Если в 1950 г. объем производства полиэфирных волокон не превышал 1000 т, то в 1955 г. в различных странах было выработано более 45 тыс. т этого волокна. В дальнейшем намечается еще более широкое развитие производства полиэфирных волокон.

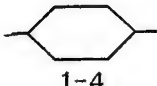
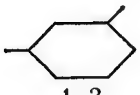
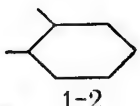
В настоящее время синтетические волокна из полиэтилентерефталата вырабатываются в значительных количествах в Англии и Канаде (терилон), в США (дакрон), в Италии и ряде других стран. В опытном масштабе полиэфирное волокно производится в СССР (лавсан) и в ГДР (ланон). В ближайшие годы у нас в стране будет организовано крупное промышленное производство полиэфирного волокна.

1. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

Исходным сырьем для получения полиэфира, используемого для производства синтетического волокна, является этиленгликоль и терефталевая кислота. Применение в качестве исходного компонента для процесса поликонденсации дикарбоновой кислоты, имеющей симметричное строение, — предварительное и обязательное условие получения высокоплавкого полимера, способного образовывать прочные нити. При использовании ароматических дикарбоновых кислот, у которых карбоксильные группы находятся в орто- или мета-положении, получаются, как видно из данных, приведенных в табл. 83, низкоплавкие, некристаллизующиеся полимеры, из которых не могут быть получены прочные волокна*.

Таблица 83

Влияние положения карбоксильных групп в молекуле дикарбоновой кислоты на свойства получаемых полиэфиров (продукт поликонденсации фталевой кислоты и этиленгликоля) [2]

Положение карбоксильной группы	Способность полимера к кристаллизации	Температура плавления в °	Способность образовать волокно
 1-4	Высокая кристалличность	265	Очень высокая
 1-3	Не кристаллизуется	102—107	Обладает прочностью
 1-2	То же	Низкая	Не обладает прочностью

* Интересно отметить, что полиэфиры из фталевой кислоты и этиленгликоля были синтезированы еще Карозерсом и Арвином [1]. Однако вследствие применения в качестве мономера не терефталевой кислоты, а фталевого ангидрида (т. е. кислоты, в которой COOH -группы находятся в o -положении), ими были получены низкоплавкие полиэфиры, формирование волокон из которых нецелесообразно.

Дополнительные многочисленные данные о влиянии симметричного положения COOH -групп в молекуле дикарбоновой кислоты на способность получаемого полиэфира к кристаллизации и к образованию прочных волокон имеются в опубликованных за последнее время работах Батцера [3], а также в специальных монографиях [4].

Если этиленгликоль, используемый в качестве одного из компонентов в реакции поликонденсации, является продуктом многотоннажного производства современной химической промышленности, то терефталевую кислоту начали получать в больших масштабах только в последние годы в связи с организацией производства синтетического полиэфирного волокна.

Для получения терефталевой кислоты могут быть использованы различные виды химического сырья, в зависимости от ресурсов и сырьевых возможностей, которыми располагают отдельные страны. Наибольший интерес представляет получение терефталевой кислоты из *n*-диалкилзамещенных бензола (в частности, из *n*-ксилола) и из толуола [5].

Получение терефталевой кислоты из *n*-ксилола

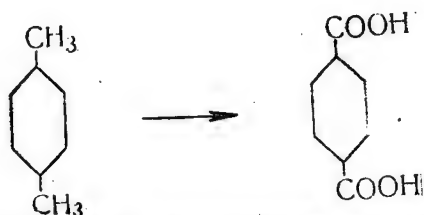
Параксилол вместе с другими изомерами (орто- и метаксилол) может быть выделен из нефти или из каменноугольной смолы. Поэтому использование *n*-ксилола в качестве исходного сырья для получения терефталевой кислоты у нас в стране является вполне реальным и перспективным.

В смеси ксилолов содержится 18—20% параксилола, 50% метаксилола и 30% ортоксилола. Отделение *n*-ксилола от других изомеров, в частности от *m*-ксилола, методом разгонки не представляется возможным ввиду незначительной разницы в температуре кипения этих изомеров. Температура кипения *n*-ксилола 138°, *m*-ксилола 144°. Поэтому разделение этих изомеров производится фракционной кристаллизацией при низких температурах (—70°). Таким путем может быть выделено около 70% *n*-ксилола от общего количества его в смеси изомеров. Содержание *n*-ксилола в этом продукте 97—98%. В США таким методом было выделено в 1954 г. около 30 тыс. т *n*-ксилола [5].

Остальные изомеры ксилола могут быть использованы для других целей, например в качестве растворителей в лако-красочной промышленности, или подвергнуты изомеризации с целью частичного превращения их в *n*-ксилол. Изомеризация осуществляется методом пиролиза орто- и метаксилолов при высокой температуре (700°) или в присутствии различных катализаторов (окислы, соли, кислоты) при 350—700°. В результате изомеризации образуется смесь ксилолов, содержащая 18—20% *n*-ксилола.

Целесообразность изомеризации *o*- и *m*-кислот обуславливается сырьевыми ресурсами *n*-ксилола и наличием эффективных и рациональных методов использования этих изомеров для других целей.

Окисление *n*-ксилола в терефталевую кислоту может быть проведено в одну или в две стадии. Окисление *n*-ксилола в одну стадию по схеме

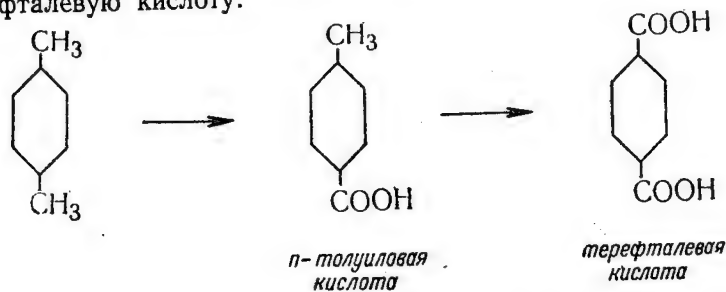


может быть осуществлено кислородом воздуха при 160—170° в присутствии катализатора 0,3% $\text{Co}(\text{OH})_2$. Однако выход терефталевой кислоты при этом методе составляет всего 10%, что делает его непригодным для практического использования.

При окислении азотной кислотой (5—60%) при 150° выход терефталевой кислоты несколько выше.

Учитывая низкий выход терефталевой кислоты при одностадийном окислении, в настоящее время более экономично проводить окисление *n*-ксилола в две стадии.

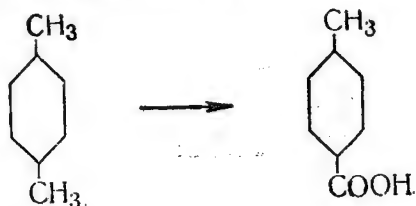
В первой стадии процесса окисления получается *n*-толуиловая кислота, которая затем, во второй стадии, дополнительно окисляется в терефталевую кислоту:



Паратолуиловая кислота может быть получена окислением кислородом воздуха при 250° и 60 ат в присутствии уксуснокислых или нафтенных солей кобальта, марганца или свинца. Окисление *n*-толуиловой кислоты производится 30—35%-ной HNO_3 при 100°.

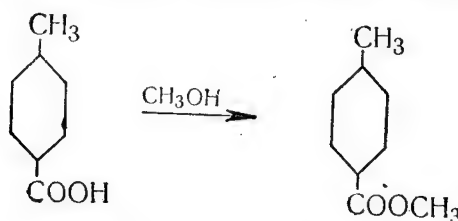
Терефталевая кислота или, точнее, диметилловый эфир этой кислоты может быть получен методом двухстадийного окисления, по которому окисление кислородом воздуха проводится не только в первой, но и во второй стадии процесса.

Этот процесс осуществляется по следующей схеме.
а) Получение *n*-толуиловой кислоты:



Окислитель — кислород воздуха, катализаторы — соли кобальта (нафтенат или олеат); температура выше 100°.

б) Получение метилового эфира *n*-толуиловой кислоты:



Этерификация проводится при 175—180° при давлении 25—28 ат.

в) Окисление метилового эфира *n*-толуиловой кислоты до монометилового эфира терефталевой кислоты:



Условия окисления те же, что и для «а», но температура 150—200°.

г) Получение диметилового эфира терефталевой кислоты:



Диметилвый эфир терефталевой кислоты очищается дистилляцией от примесей (метилвый спирт, метилвый эфир *n*-толуиловой кислоты) и может быть использован для дальнейшей переработки.

Диметилтерефталат, применяемый для производства полиэфира, должен удовлетворять ряду требований, из которых наибольшее значение имеют:

- а) температура плавления 140,5—141°;
- б) содержание альдегидов — ниже 0,05 %;
- в) содержание метилпаратолуилата — ниже 0,05 %;
- г) содержание золы — меньше 0,01 %;
- д) коэффициент омыления 576—580;
- е) влажность — ниже 0,02 %.

При получении в качестве конечного продукта окисления не диметилового эфира, а терефталевой кислоты, необходимо очистить ее от примесей толуиловой и изофталевой (получаемой окислением *м*-ксилола) кислот, присутствие которых даже в небольших количествах будет ухудшать качество получаемого полиэфира и сформованного из него волокна.

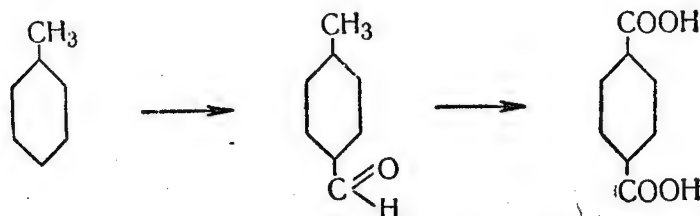
Расход *п*-ксилола на получение диметилового эфира терефталевой кислоты составляет 0,7—0,9 кг/кг эфира.

Получение терефталевой кислоты из толуола

Из толуола терефталевую кислоту можно получать двумя способами:

- 1) через *п*-толуиловый альдегид;
- 2) через хлорметилтолуол.

1. Синтез терефталевой кислоты из *п*-толуилового альдегида осуществляется по следующей схеме:

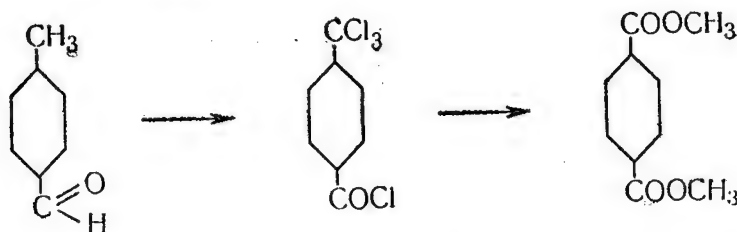


Паратолуиловый альдегид получается обработкой толуола окисью углерода при 40° и давлении 50 ат в присутствии хлористого алюминия.

Основной недостаток этого способа — высокий расход AlCl_3 , составляющий 1 кг/кг получаемой терефталевой кислоты. Выход толуилового альдегида составляет 82% от превращенного толуола.

Терефталевая кислота получается окислением *п*-толуилового альдегида 30%-ной HNO_3 при 200° и давлении 30 ат.

Из *п*-толуилового альдегида через хлорангидрид *п*-трихлорбензойной кислоты может быть получен и диметилтерефталат по следующей схеме:



Хлорангидрид *п*-трихлорбензойной кислоты получают фотохимическим хлорированием в паровой фазе при 240° под действием

ультрафиолетовых лучей. Диметилтерефталат образуется при обработке хлорангидрида *n*-трихлорбензойной кислоты метиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

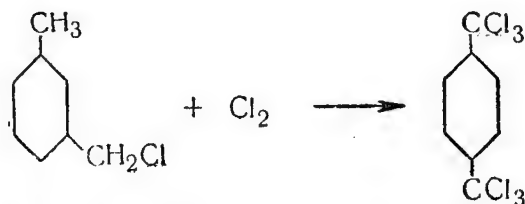
2. Через хлорметилтолуол терефталевая кислота получается по следующему методу, разработанному в ГДР [6]:

а) При действии на толуол водного раствора *n*-формальдегида в присутствии HCl и как катализатора $ZnCl_2$ при $70-75^\circ$ получают хлорметилтолуол:

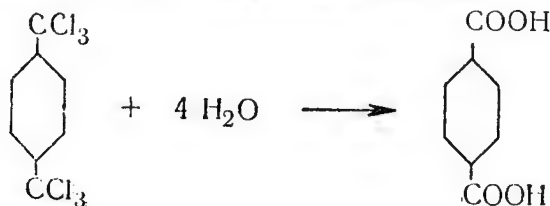


Выход продукта около 90% от прореагировавшего или 75% от исходного толуола. В результате реакции хлорметилирования получается 57% *n*-соединения и 43% *o*-соединения.

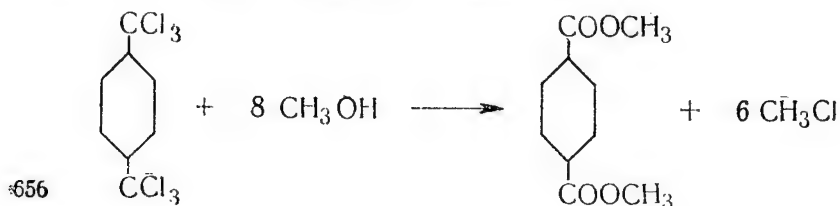
б) При фотохимическом хлорировании хлорметилтолуола при повышенной температуре и избытке хлора получают гексахлор-*n*-ксилол:



в) При омылении гексахлор-*n*-ксилола в присутствии FeCl_3 при $120-140^\circ$ получается терефталевая кислота:



или, что более целесообразно, при обработке 80%-ным метиловым спиртом при температуре его кипения в присутствии H_3PO_4 , FeCl_3 или ZnCl_2 (катализатор при отщеплении HCl) получается сразу диметилвый эфир терефталевой кислоты:



Выход диметилового эфира терефталевой кислоты, полученного по этому методу, составляет 0,4—0,5 т на 1 т толуола.

Синтез терефталевой кислоты из толуола менее экономичен и связан с большим расходом реагентов, чем получение этого же мономера из *n*-ксилола. Поэтому при наличии достаточных ресурсов нефтяного или каменноугольного сырья целесообразно получать терефталевую кислоту из *n*-ксилола.

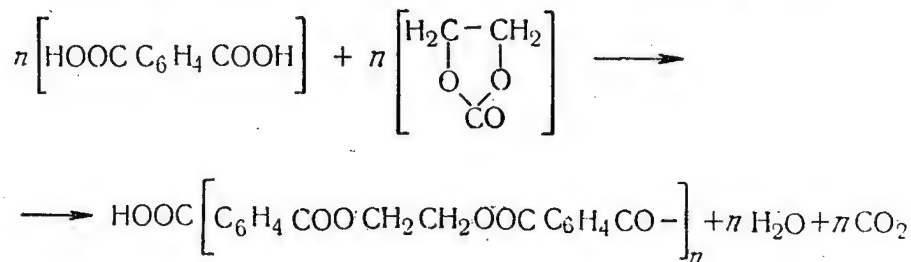
* * *

Терефталевая кислота, как правило, непосредственно не используется для получения полиэтилентерефталата, а в качестве одного из компонентов в процессе поликонденсации применяется диметиловый эфир этой кислоты.

Основным преимуществом диметилового эфира терефталевой кислоты по сравнению со свободной кислотой является его растворимость в органических растворителях, в частности в этиленгликоле, что создает возможность проведения реакции поликонденсации в гомогенной среде и получения более равномерного продукта.

Реакция переэтерификации при взаимодействии диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем и последующая поликонденсация протекают быстрее, чем реакция поликонденсации при непосредственном взаимодействии терефталевой кислоты и этиленгликоля. Кроме того, диметиловый эфир терефталевой кислоты плавится при сравнительно низкой температуре (140—141°) и легко может быть очищен от примесей перегонкой. Это обстоятельство имеет очень существенное значение, так как требования к чистоте сырья при синтезе полиэфиров очень высоки.

Однако возможность непосредственного использования терефталевой кислоты в реакции поликонденсации не исключена. В последнее время опубликованы данные [7] о том, что терефталевая кислота, так же как и другие дикарбоновые кислоты, растворяется в циклических карбонатах гликоля. Поэтому можно проводить поликонденсацию непосредственным взаимодействием циклических карбонатов этиленгликоля и терефталевой кислоты по схеме:



Карбонат гликоля получается в результате переэтерификации при взаимодействии гликоля с карбонатом одноатомного спирта (например, изобутилкарбонатом) в присутствии катализатора (Na или K).

При нагревании карбонат гликоля разлагается с выделением CO_2 , а образующийся этиленгликоль этерифицирует терефталевую кислоту. В отличие от реакции поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля, которая продолжается 20—30 час., получение полиэфиров при взаимодействии терефталевой кислоты с циклическими карбонатами этиленгликоля заканчивается за 1—2 часа.

Имеются указания [8], что в отличие от метода получения волокна терилена, при производстве которого в качестве одного из мономеров применяется диметиловый эфир терефталевой кислоты, при получении волокна дакрон в США для синтеза полиэфира используется непосредственно терефталевая кислота.

2. СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРА (ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА)

Технологический процесс получения полиэтилентерефталата состоит из следующих операций:

- а) растворение диметилового эфира терефталевой кислоты в этиленгликоле;
- б) переэтерификация диметилового эфира терефталевой кислоты — получение дигликолевого эфира терефталевой кислоты и низкомолекулярных полиэфиров;
- в) фильтрация смеси дигликолевого эфира терефталевой кислоты и низкомолекулярных полиэфиров;
- г) поликонденсация и получение высокомолекулярного полиэфира;
- д) образование ленты;
- е) дробление;
- ж) сушка крошки.

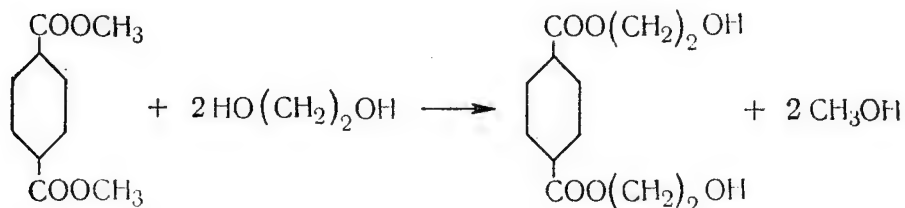
При осуществлении непрерывного процесса расплавленный полиэфир поступает непосредственно на прядильную машину.

Характерной особенностью синтеза полиэфира в производственных условиях из диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля является проведение процесса поликонденсации в две стадии:

1) образование дигликолевого эфира терефталевой кислоты в результате переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты при взаимодействии его с этиленгликолем;

2) получение полиэфира путем гомополиконденсации дигликолевого эфира терефталевой кислоты.

Дигликолевый эфир терефталевой кислоты образуется по схеме:

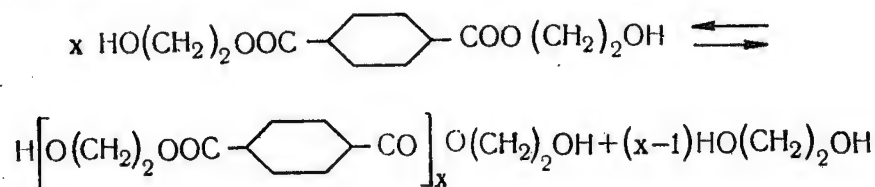


Перезтерификация диметилового эфира терефталевой кислоты всегда проводится в присутствии избытка гликоля. Эта реакция должна быть доведена до конца, так как присутствие в смеси небольшого количества диметилового эфира терефталевой кислоты при последующей реакции поликонденсации будет снижать молекулярный вес образовавшегося полиэфира. Реакция перезтерификации проводится в течение 2—3 час. в присутствии небольших количеств катализаторов (0,05—0,1%) — обычно слабых щелочей, например PbO , CaO , MgO , а также солей низших жирных кислот с двухвалентными металлами, например уксуснокислого цинка (0,01—0,02% от веса диметилтерефталата), ацетата марганца, кобальта или свинца, бората свинца и т. д.

Выделяющийся при реакции метиловый спирт отгоняется и конденсируется.

Начальная температура реакции перезтерификации должна быть ниже температуры кипения гликоля и составляет обычно 180° ; затем температуру постепенно повышают. Повышение температуры реакции в конце процесса перезтерификации объясняется необходимостью отгонки не вступившего в реакцию избытка гликоля. В результате повышения температуры при реакции перезтерификации образуется не только дигликольтерефталат, но и значительное количество низкомолекулярных олигоэфиров (со степенью полимеризации 2—4). Смесь дигликолевого эфира терефталевой кислоты и низкомолекулярных олигоэфиров фильтруется с целью отделения от примесей и нерастворившихся катализаторов, а затем поступает на вторую стадию процесса синтеза полиэфира.

Полиэфир образуется из дигликолевого эфира терефталевой кислоты или из низкомолекулярных олигоэфиров по схеме:



Так же как и для других реакций поликонденсации, предварительным условием получения высокомолекулярных олигоэфиров является отгонка низкомолекулярного компонента, выделяющегося в процессе поликонденсации, — в данном случае гликоля. Так как температура кипения этиленгликоля (198°) значительно выше, чем воды, выделяющейся при синтезе полиамидов, то естественно, что удаление гликоля должно проводиться в более жестких условиях. Поликонденсация дигликолевого эфира терефталевой кислоты осуществляется при $270\text{—}280^\circ$ при применении высокого вакуума (остаточное давление 1—4 мм), так как только в этих условиях обеспечивается достаточно полное удаление этиленгликоля из реакционного аппарата.

Дальнейшее повышение температуры поликонденсации нецелесообразно, так как при 290° начинается интенсивное термическое разложение образующегося полиэфира. Для получения равномерного полиэфира проводится непрерывное перемешивание компонентов в процессе поликонденсации. При перемешивании достигается более полное удаление гликоля, выделяющегося при реакции поликонденсации.

Проведение процесса поликонденсации при высокой, точно регулируемой температуре в аппарате с мешалкой, который должен быть вполне герметичен при высоком вакууме, значительно усложняет аппаратное оформление синтеза полиэтилентерефталата по сравнению с синтезом полиамидов. В целях более рационального использования дорогого и сложного аппарата, применяемого для синтеза полиэфиров, первую стадию процесса (образование дигликолевого эфира), осуществляемую в жидкой фазе при нормальном давлении и более низкой температуре, проводят в другом аппарате, более простой конструкции.

Дальнейшая обработка полученного полиэфира не отличается от аналогичной обработки полиамида типа нейлон.

При последующем формировании волокна по периодическому методу из измельченной крошки расплавленный полиэфир по окончании процесса поликонденсации под давлением азота в 3 ат или зубчатым насосом выдавливается из аппарата через широкую щель. Образующаяся лента поступает в бассейн с водой для охлаждения, затем измельчается в крошку и направляется в вакуум-сушилку для удаления влаги. Сушка проводится при 120—140° в течение 24—48 час.

При сушке полиэфира необходимо очень тщательно удалять из него влагу. Наличие даже 0,01 % влаги в полиэфире может вызвать при формировании постепенный его гидролиз (деструкцию). Поэтому в ряде случаев для устранения длительной сушки вытекающую из аппарата расплавленную массу полиэфира не выливают в воду, а принимают на сухой барабан или формуют в блоки небольшого размера, которые загружаются на плавильную решетку прядильной машины.

При непрерывном процессе синтеза полиэфира и формирования из него волокна расплавленная масса поступает по трубопроводу в промежуточный сборник и затем на прядильную машину.

3. СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРА

Полиэтилентерефталат, применяемый для формирования волокна, имеет молекулярный вес 15 000—20 000 (степень полимеризации 85—120). Минимальный молекулярный вес этого полимера, обеспечивающий получение прочных волокон, составляет 12 000—13 000 (степень полимеризации 75—80).

Полиэтилентерефталат растворим в феноле, крезоле, тетрахлорэтаноле и нитробензоле (при повышенных температурах). Определение молекулярного веса на основании вискозиметрических из-

мерений проводят обычно в смеси фенола и тетрахлорэтана (1 : 1) или фенола и ацетилентетрахлорида (1 : 1). Молекулярный вес рекомендуется вычислять по уравнению:

$$[\eta] = 0,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,97}.$$

Проведенное Грилем и Нейе [9] определение полидисперсности полиэтилентерефталата показало значительную неоднородность этого полимера по молекулярному весу. Так, например, при среднем молекулярном весе этого полимера 15 000 молекулярный вес отдельных фракций, определенный по содержанию конечных групп, изменялся от 5000 до 17 500. Удельная вязкость 0,5 %-ного раствора этого полиэфира в трикрезоле 0,25—0,30. Температура плавления полиэтилентерефталата 258—260°.

4. ФОРМОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

Формование полиэфирного волокна из расплава осуществляется по такой же технологической схеме и на тех же прядильных машинах, что и формование полиамидных волокон. Однако в технологическом процессе формования полиэфирных волокон имеется ряд специфических отличий, основными из которых являются следующие:

1. Интервал между температурой формования волокна и температурой разложения полиэтилентерефталата очень незначителен. Термическая деструкция и разложение этого полиэфира с выделением CO_2 начинается при 285—290°. В то же время проводить формование волокна при температурах ниже 270—275° не представляется возможным, так как температура плавления полиэфира составляет 260°. Поэтому интервал между температурой формования полиэфирного волокна и температурой его разложения не превышает 15—20°, что обуславливает необходимость очень точного поддержания температуры в процессе формования и усложняет проведение этого процесса.

На рис. 148 приведены данные об интенсивности деструкции полиэтилентерефталата, характеризующиеся снижением вязкости его растворов в смеси фенола с ацетилентетрахлоридом, при выдерживании в течение различного времени при 260 и 280°. Из этих данных видно, что если длительное выдерживание при 260° не снижает заметно молекулярного веса полимера (определяемого вискозиметрически), то выдерживание полиэфира при 280° в течение 4—6 час. приводит уже к снижению вязкости раствора этого полимера почти в 2 раза.

2. Полиэтилентерефталат недостаточно термостабилен при высоких температурах (270—280°). По термостабильности полиэфир значительно уступает полиамидам типа капрон. Поэтому пребывание полиэфира на плавильной решетке должно быть непродолжительным, что обуславливает необходимость уменьшения количества расплава, находящегося в «болоте» плавильной решетки. Необходимость уменьшения времени пребывания расплавленного поли-

эфира на плавильной решетке объясняется также и тем, что, в отличие от полиамидов, активные функциональные группы макромолекул полиэфира в процессе поликонденсации обычно не блокируются, вследствие чего возможно дополнительное их взаимодействие и соответствующее изменение (в большинстве случаев снижение) молекулярного веса и вязкости расплава при повторном плавлении полиэфира в процессе формования. Недостаточная термостабильность расплава полиэфира — существенный недостаток его, для устранения которого необходимо разработать методы блокирования концевых групп в процессе поликонденсации, аналогично тому, как это применяют при синтезе полиамидов.

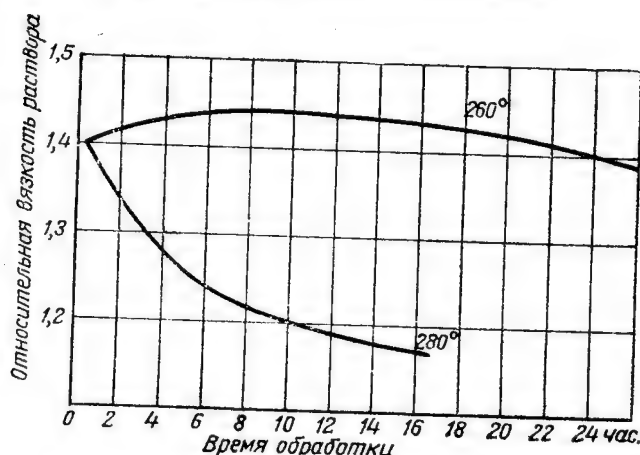


Рис. 148. Интенсивность термической деструкции полиэтилентерефталата при 260 и 280° в зависимости от времени прогрева (по данным Гриля)

3. Расплавленный полиэфир более устойчив к действию кислорода воздуха, чем полиамиды. Поэтому требования в отношении допустимого содержания кислорода в азоте, в среде которого происходит формование полиэфирного волокна, менее жестки, чем при формовании полиамидного волокна. Однако и в этом случае содержание кислорода в азоте не должно превышать 0,01 %.

4. Так как гидрофильность полиэфирного волокна значительно ниже, чем полиамидных волокон, то поглощение влаги свежесформованным полиэфирным волокном, выходящим из шахты прядильной машины, очень невелико. Поэтому удлинение нити на бобине в результате увлажнения и сползание ее с бобины, что характерно для полиамидных волокон и обуславливает необходимость тщательного кондиционирования прядильных и текстильных цехов на заводах полиамидных волокон, при получении полиэфирного волокна почти не имеют места [6]. Следовательно, увлажнение волокна перед приемом его на бобину и поддержание пониженной влажности в прядильном и крутильном цехах заводов полиэфирного волокна не являются необходимыми. Кондиционирование этих

цехов может проводиться менее тщательно, чем на заводах полиамидного волокна.

Получаемые после формования и последующего вытягивания полиэфирные волокна не имеют вполне равномерной структуры. По данным Уотерса [10], поверхностный слой этого волокна более ориентирован и обладает большей величиной двойного лучепреломления и меньшей способностью к набуханию, чем внутренние слои. Наличие этого слоя не оказывает заметного влияния на свойства волокна.

Полиэфирное волокно можно формировать и по непрерывному методу, переработкой расплавленной массы, подаваемой на прядильную машину непосредственно после завершения процесса поликонденсации. Однако невысокая термостабильность полиэтилентерефталата и недостаточная устойчивость расплава в отношении сохранения постоянной вязкости затрудняют пока осуществление этого метода в производственных условиях.

Скорость формования полиэфирного волокна 400—900 м/мин. Имеется предложение о формовании этого волокна со скоростью до 6 тыс. м/мин [11]. В этом случае вытягивание волокна в основном осуществляется в процессе его формования на прядильной машине.

5. ТЕКСТИЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

Эта обработка почти не отличается от аналогичной обработки полиамидных волокон типа найлон. Так как при поликонденсации и формовании полиэфирного волокна низкомолекулярные продукты не образуются, специальной водной обработки при отделке этого волокна не требуется.

Основные отличия процесса текстильной обработки полиэфирных волокон от соответствующей обработки полиамидных волокон сводятся к следующему:

1. Вытягивание полиэфирного волокна должно проводиться при повышенной температуре (выше, чем температура перехода второго рода для этого волокна). Обычно при вытягивании волокно нагревают на крутильной машине до 70—80°. Для этого волокно перед поступлением на вытяжные ролики пропускают над нагретой поверхностью.

Иногда вытягивание волокна осуществляется непосредственно на прядильной машине. Тогда перед поступлением на вытяжные ролики нить проходит через нагретую до 70° жидкость, в которой происходит набухание волокна. При вытягивании штапельного волокна температура нагрева повышается до 120—140°.

2. Вследствие незначительного набухания полиэфирного волокна в воде содержание влаги в нем после отжима в центрифуге не превышает 4%. Поэтому сушка такого волокна при наличии мокрых обработок (обработка с целью получения извитого волокна, крашение) излишня.

При получении штапельного полиэфирного волокна процесс отделки состоит из следующих операций:

- а) соединение отдельных нитей в общий жгут;
- б) вытягивание жгута при повышенной температуре;
- в) гофрирование волокна с целью придания ему извитости;
- г) резка волокна;
- д) последующая обработка (терморелаксация волокна и нанесение на него препарирующих реагентов, устраняющих электризацию волокна при переработке);
- е) центрифугирование;
- ж) рыхление;
- з) упаковка.

Вытягивание жгута при повышенной температуре обычно осуществляется в две стадии: а) нагрев жгута над горячей поверхностью при $80-90^{\circ}$ и вытягивание его при этой температуре на $100-150\%$; б) дополнительный нагрев до $160-170^{\circ}$ и дополнительное вытягивание на $150-250\%$. В ряде случаев нагрев осуществляется при помощи инфракрасных ламп, установленных на расстоянии $15-20$ мм от жгута. Для устранения последующей усадки волокна при нагревании в горячей воде его подвергают термообработке — обработке паром при $120-130^{\circ}$ в течение $20-30$ мин. или прогреву на воздухе при той же температуре.

Так же как и при получении полиамидного волокна, при получении полиэфирных волокон необходимо обеспечить достаточно эффективное использование отходов, образующихся на различных стадиях технологического процесса. Для этого отходы подвергают метанолизу в течение $2-3$ час. при 180° (26 ат). В результате этой обработки получается диметилтерефталат, который очищается перегонкой (температура кипения 278° при атмосферном давлении). Разложение полиэфира можно осуществить и путем гидролиза — обработки водой при высокой температуре.

6. СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

Как уже указывалось, из большого числа разнообразных полиэфиров, синтезированных различными исследователями, для получения высокопрочного и высокоплавкого волокна до настоящего времени может применяться только полиэфир, образующийся при поликонденсации гликоля и терефталевой кислоты. Специфические свойства волокна из полиэтилентерефталата объясняются [12]:

- 1) большей жесткостью цепи благодаря наличию симметричных nn' -фениленовых группировок;
- 2) повышенной полярностью эфирных групп в макромолекуле полимера благодаря конъюгации их с бензольными кольцами;
- 3) наличием водородных связей между эфирными группами (или группами CO) и водородом в бензольном кольце.

Волокно, полученное из такого полимера, обладает способностью быстро кристаллизоваться. Кристаллизация в вытянутом

(ориентированном) состоянии и обуславливает высокие механические свойства волокна.

Волокно из полиэтилентерефталата характеризуется следующими показателями:

1. По прочности волокно из полиэтилентерефталата не уступает полиамидным волокнам. Разрывная длина полиэфирного волокна составляет 40—50 км, а высокопрочного волокна, используемого для получения корда, — 55—65 км. В мокром состоянии прочность волокна не изменяется.

2. Удлинение волокна нормальной прочности 20—25%, а высокопрочного — 10—12%.

3. Полиэфирное волокно высокоэластично. При вытягивании до 5—6% удлинение полностью обратимо (только высокоэластические деформации). Этим и объясняется высокая устойчивость полиэфирных волокон и получаемых из них изделий к сминанию, превышающая устойчивость к сминанию всех других волокон.

При нормальной влажности изделия из полиэфирного волокна обладают такой же устойчивостью к сминанию, как шерстяные изделия.

В атмосфере повышенной влажности (например, при относительной влажности 90%) сминаемость изделий из полиэфирного волокна значительно ниже, чем шерстяных изделий.

4. Начальный модуль полиэфирной нити в 3—5 раз превышает значение начального модуля для полиамидных волокон и в 2 раза — для хлопка и вискозного волокна [13]. Это свойство, являющееся одним из важных преимуществ полиэфирной нити, имеет большое значение при определении областей применения полиэфирного волокна (в частности, для использования в производстве корда).

5. Удельный вес полиэфирного волокна выше, чем полиамидного волокна, и составляет 1,38. Величина удельного веса существенно изменяется в зависимости от степени кристаллизации волокна. Так, например, аморфное полиэфирное волокно имеет удельный вес 1,33, а полностью закристаллизованное волокно — 1,47.

6. Полиэфирное волокно негигроскопично, что является ценным свойством при использовании его для электроизоляции и существенным недостатком при крашении и отделке в производстве товаров широкого потребления. Сорбция влаги полиэфирным волокном при относительной влажности 65% составляет 0,4%.

7. Термоустойчивость полиэфирного волокна * превышает термоустойчивость всех других природных и химических волокон. Например, после прогрева в течение 1000 час. при 150° полиэфирное волокно теряет не более 50% прочности, в то время как все другие волокна полностью разрушаются после прогрева при этой температуре в течение 200—300 час. При повышенных температурах прочность полиэфирного волокна, так же как и всех других

* Под термоустойчивостью понимается изменение прочности волокна при нормальных температурах после длительного прогрева его при повышенных температурах.

волокон, особенно термопластичных синтетических волокон, значительно снижается. Однако даже при 180° это волокно сохраняет 30—40 % своей прочности при нормальной температуре.

8. По устойчивости к истиранию полиэфирное волокно лучше гидратцеллюлозных и синтетических карбоцепных волокон, однако существенно уступает полиамидным волокнам. Устойчивость к истиранию полиэфирных волокон в сухом состоянии в 4,0—4,5 раза, а в мокром в 2,0—2,5 раза ниже, чем полиамидных волокон [13].

9. Светостойкость полиэфирного волокна значительно выше, чем большинства природных и химических волокон. По этому показателю полиэфирное волокно уступает только полиакрилонитрильному волокну.

10. Полиэфирное волокно обладает высокой устойчивостью к действию кислот и окислителей (гипохлориты, перекиси), значительно превышающей устойчивость к этим реагентам полиамидных волокон. Деструкция полиэфирного волокна происходит только при действии концентрированных растворов щелочи при нормальной температуре или разбавленных растворов щелочи при повышенной температуре.

11. Характерной особенностью изделий широкого потребления, изготавливаемых из полиэфирных волокон или из их смесей с другими волокнами, является устойчивость формы изделия, в частности складок и плиссе. После стирки внешний вид изделия не ухудшается. По устойчивости формы полиэфирные волокна значительно превосходят шерсть, не говоря уже о гидратцеллюлозных волокнах. Шерстеподобный вид полиэфирного волокна и получаемых из него изделий, теплота на ощупь, а также большая объемность этого волокна обуславливают целесообразность широкого использования его в смеси с шерстью для изготовления разнообразных изделий. При этом содержание полиэфирного волокна в смеси можно доводить до 50 % и выше. Изделия из полиэфирных волокон легко стираются и легко высыхают.

Усадка изделий из полиэфирного волокна сравнительно незначительна и может быть дополнительно уменьшена после процесса термической обработки (термофиксация). Так же как и для других термопластичных волокон, термофиксация полиэфирного волокна или изготовленных из него изделий проводится обработкой при повышенной температуре (для полиэфирного волокна — при 120—200°) на воздухе или в атмосфере насыщенного пара. Прошедшие термофиксацию изделия из полиэфирных волокон не усаживаются после обработки в кипящей воде, в то время как изделия из того же волокна, не подвергнутые термической обработке, усаживаются в кипящей воде на 6—7 %. В результате термофиксации повышается стабильность формы изделий и уменьшается их сминаемость [14]. Так же как и другие синтетические волокна, полиэфирное волокно устойчиво к действию бактерий и микроорганизмов. Это волокно не горит, а только плавится.

Существенный недостаток волокна из полиэтилентерефталата — плохая окрашиваемость, что объясняется высокой кристалличес-

ностью и отсутствием в макромолекуле полиэфира реакционноспособных функциональных групп. Так, например, скорость диффузии одного и того же красителя в полиэфирное волокно примерно в 500 раз меньше, чем в ацетатное или полиамидное волокно. Для улучшения окрашиваемости полиэфирного волокна разрабатывается ряд методов, основными из которых является крашение волокна в массе, нарушение регулярной структуры волокна получением смешанных полиэфиров, а также проведение процесса крашения при высокой температуре (120—180°) с введением добавок, повышающих набухание волокна (бензойная и салициловая кислоты, дифенолы — *о*- и *м*-фенилфенолы, β -нафтол).

При указанной температуре крашение волокна в водных растворах красителя может осуществляться только под давлением. Наиболее пригодны для окрашивания этого волокна суспензионные красители, применяемые для крашения ацетатного шелка.

Интересно отметить, что невытянутое полиэфирное волокно, имеющее менее плотную структуру, легко окрашивается красителями для ацетатного волокна.

Указанные свойства полиэфирных волокон и определяют наиболее целесообразные области их использования.

Высокая устойчивость к сминанию, очень высокая устойчивость формы изделий, внешний вид волокна и его свойства на ощупь определяют целесообразность применения полиэфирного волокна в чистом виде или в смеси с другими волокнами для изготовления одежды и костюмной ткани и верхнего трикотажа. Вследствие относительно невысокой устойчивости к истиранию (по сравнению с полиамидными волокнами) использование этого волокна для изготовления чулочно-носочных изделий менее целесообразно. Высокая стойкость полиэфирного волокна к светопогоде определяет целесообразность его использования для изготовления занавесей, парусов и других изделий, для которых устойчивость к действию светопогоды имеет большое значение.

Высокий начальный модуль волокна и очень высокая разрывная прочность и эластичность делают целесообразным и перспективным применение его для изготовления авиационного корда, а также швейных ниток, а высокая прочность и низкая гигроскопичность — в электроизоляционной промышленности.

7. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА

Выше уже указывалось, что, наряду со специфическими ценными свойствами, полиэфирное волокно имеет ряд недостатков (трудность окрашивания, недостаточная устойчивость к истиранию), затрудняющих его переработку и практическое использование. Для устранения этих недостатков необходимо понизить кристалличность получаемого полиэфирного волокна. Понижение кристалличности полиэтилентерефталата без заметного ухудшения ценных свойств этого полимера и получаемых из него волокон может быть достигнуто понижением регулярности его структуры.

Для этой цели могут быть использованы два метода:

1) получение смешанных полиэфиров путем применения в процессе поликонденсации, кроме терефталевой кислоты и этиленгликоля, небольших количеств других дикарбоновых кислот или гликолей;

2) получение блокполимеров полиэтилентерефталата с другими полимерами.

Возможность получения смешанных полиэфиров в последнее время систематически исследовалась Грилем и Гофмейстером [15].

При частичной замене при поликонденсации этиленгликоля бутандиолом или несимметричным 1,2-пропандиолом $\text{HOCH}_2\text{—CHON}$ значительно понижается кристалличность воло-



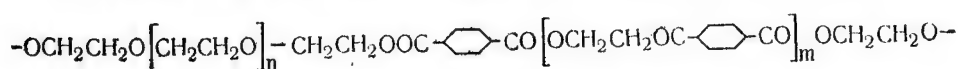
на, но одновременно сильно снижается прочность и температура его плавления. Поэтому данный метод снижения регулярности структуры полиэфира нецелесообразен.

При исследовании возможности применения в процессе поликонденсации, наряду с терефталевой кислотой, небольшого количества другой дикарбоновой кислоты было установлено [15], что для получения сополиэфира с достаточно удовлетворительными механическими свойствами наиболее целесообразно применять себациновую кислоту. Применение дикарбоновых кислот с более низким молекулярным весом приводит к заметному понижению термостабильности полимера.

Полиэфир, получаемый совместной поликонденсацией этиленгликоля, терефталевой кислоты и небольшого количества себациновой кислоты (до 10—20% от веса сополиэфира), обладает рядом технически ценных свойств. Несмотря на более низкую температуру плавления (полиэфир, содержащий 20% себациновой кислоты, плавится при температуре 220°), такой полиэфир более термостабилен, чем полиэтилентерефталат, т. е. более устойчив к действию высоких температур, применяемых при формировании волокон. Добавление 10% себациновой кислоты при поликонденсации, по данным Гриля и Гофмейстера [15], не снижает прочности получаемого волокна и одновременно приводит к повышению его удлинения с 17 до 28%. Волокно из такого сополиэфира обладает значительно более высокой устойчивостью к изгибу, чем волокно из полиэтилентерефталата. Если, например, волокно из полиэтилентерефталата, вытянутое в 4,8 раза, выдерживает 400 изгибов, то волокно, получаемое из сополиэфира указанного состава, выдерживает свыше 10 000 изгибов. Накрашиваемость волокна из этого сополиэфира примерно на 50% выше, чем волокна из полиэтилентерефталата. Светостойкость полиэфирных волокон обоих этих типов одинакова. Учитывая приведенные данные о более высокой термостабильности, устойчивости к многократным деформациям и повышенной крашиваемости волокна из сополиэфира терефталевой и себациновой кислот и этиленгликоля (при соотношении терефталевой и себациновой кислот 9:1), можно сделать вывод,

что это волокно, несмотря на более низкую температуру плавления, может получить практическое применение.

Вторым направлением модификации свойств полиэфирного волокна является получение блокполимеров полиэтиленоксида $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ с молекулярным весом 1350—2800 и полиэтилентерефталата [16]. Этот блокполимер имеет следующее строение:



При наличии в составе блокполимера 7—10% полиэтиленгликоля получаемое формованием из расплава волокно имеет такую же прочность, как и волокно из полиэтилентерефталата. Гигроскопичность и крашиваемость волокна из блокполимера по сравнению с волокном из полиэтилентерефталата повышаются примерно в 3 раза, а устойчивость к изгибу — более чем в 10 раз. Однако по светостойкости волокно из блокполимера указанного состава значительно уступает волокну из полиэтилентерефталата. Если волокно из полиэтилентерефталата, подвергнутое в определенных условиях действию ультрафиолетовых лучей в течение 20 час., теряет в прочности 9%, то в тех же условиях волокно из блокполимера теряет 61,3% прочности. Этот существенный недостаток волокна из блокполимера делает нецелесообразным его широкое практическое применение.

Разработка новых методов модификации свойств волокна из полиэтилентерефталата с целью устранения указанных выше недостатков имеет большое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Carothers, I. Arvin, J. Amer. Chem. Soc., **51**, 2560 (1929); R. Hill, W. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 5023 (1933).
2. R. Hill, J. Soc. Dyers a. Colourists., **68**, № 5, 158 (1952).
3. H. Batzer, Angew. Ch., **67**, № 19—20, 552 (1955).
4. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, ИЛ, 1957, стр. 147—152.
5. А. Артемьев, В. Хайлов, „Химическая наука и промышленность“, № 1, 22 (1956).
6. W. Griehl, Faserforsch. u. Textiltechnik, **4**, № 11, 465 (1953).
7. Sommers, British Rayon Silk Journ., XXXI, № 369, 71 (1955).
8. R. N. Moncrieff, Artificial Fibres, London, 1952, p. 265.
9. W. Griehl, S. Neue, Faserforsch. u. Textiltechnik, **5**, № 10, 423 (1954).
10. E. Waters, J. Soc. Dyers a. Colourists, **66**, 809 (1950).
11. Производство и переработка нового синтетического волокна терилен, Гизлегпром, 1956, стр. 11.
12. O. Edgar, R. Hill, J. Pol. Sci., **8**, 1 (1952).
13. British Rayon Silk Journ., XXXI, № 370, 50 (1955); см. также SVF Fachorgan f. Textilveredelung, № 9 (1954).
14. I. R. Whinfield, Z. ges. Textilind., № 13, 817 (1954).
15. W. Griehl, R. Hoffmeister, Faserforsch. u. Textiltechnik, **6**, № 11, 504 (1955).
16. I. Coleman, J. Pol. Sci., XIV, **73**, 15 (1954); W. Cobbs, B. Bourton, J. Pol. Sci., X, № 3, 275 (1953).

ПРОИЗВОДСТВО КАРБОЦЕПНЫХ ВОЛОКОН

Несмотря на то, что, как указывалось выше, синтетические волокна впервые были получены из карбоцепных полимеров, производство карбоцепных синтетических волокон в течение сравнительно длительного времени не получало широкого развития. До 1946—1947 гг. в производственных условиях вырабатывалось в сравнительно небольших количествах 2—3 типа карбоцепных волокон (из сополимеров винилхлорида и винилацетата, винилхлорида и винилиденхлорида и из хлорированного поливинилхлорида), качество которых было недостаточно высоким, особенно в отношении термостойкости.

В период 1948—1951 гг. были разработаны методы получения новых типов карбоцепных волокон (из сополимеров винилхлорида и акрилонитрила и из полиакрилонитрила), которые значительно превосходят по свойствам карбоцепные волокна, производившиеся ранее. В 1950—1951 гг. было начато промышленное производство этих волокон в сравнительно больших масштабах. В период 1954—1956 гг. разработаны в опытно-масштабном режиме методы производства карбоцепных волокон из фторсодержащих полимеров, а в 1956 г. получены первые данные о формировании волокон из карбоцепных полимеров, обладающих строго регулярной структурой (изотактические, или стереорегулярные, полимеры). Общий объем производства карбоцепных волокон в 1955 г. превышал 70 тыс. т. В ближайшие годы производство этих волокон, по-видимому, значительно увеличится.

Характерные особенности карбоцепных полимеров, применяемых для производства синтетических волокон, заключаются в следующем:

1. Исходным сырьем для получения мономеров, используемых для синтеза волокнообразующих полимеров, являются преимущественно этилен и ацетилен. Следовательно, производство карбоцепных волокон имеет широкую сырьевую базу.

2. Однотипность связей в макромолекуле полимера (C—C) и отсутствие слабых мест (менее устойчивых связей) в макромолекуле обуславливают высокую устойчивость большинства этих полимеров к деструкции при действии различных реагентов, в частности кислот и щелочей.

3. Все карбоцепные полимеры, используемые для получения

волокон, не плавятся без разложения, т. е. температура их плавления выше, чем температура разложения. Поэтому получение волокон из таких полимеров формованием из расплава не представляется возможным.

4. Изменением характера функциональных групп в макромолекуле полимера или регулярности его строения можно значительно варьировать свойства полимеров и получаемых из них волокон.

Технологический процесс получения карбоцепных синтетических волокон характеризуется следующими особенностями:

1. Производство карбоцепных волокон осуществляется по двум методам: а) формованием из раствора (в качестве растворителя в большинстве случаев применяется ацетон) и б) продавливанием через отверстия фильеры размягченного полимера. Последний метод является специфическим методом формования синтетических волокон этого класса и может быть осуществлен только благодаря тому, что почти все карбоцепные полимеры, применяемые для получения волокон, термопластичны. В последнее время начинают использовать метод формования волокна из дисперсий полимера, например при производстве волокна тефлон.

2. Для получения прочных синтетических карбоцепных волокон, так же как и для получения гетероцепных волокон, необходимо значительное вытягивание сформованного волокна. В зависимости от химического строения макромолекул вытягивание волокна производится при нормальной или в большинстве случаев при повышенной температуре. Для большинства типов карбоцепных волокон может быть достигнуто вытягивание волокна в 10—20 раз, что значительно превышает максимальную степень вытягивания, осуществляемую для гетероцепных синтетических волокон.

Упрочненные волокна, как правило, подвергаются термообработке — прогреву при температуре 140—180°. Эффект, достигаемый в результате этой обработки, будет различным в зависимости от возможности свободной усадки нити при нагревании. Если термообработке подвергается волокно на жесткой паковке, то в результате этого воздействия несколько повышается прочность волокна и уменьшается его усадка при последующих обработках при повышенных температурах. Более эффективно осуществление этого процесса в условиях свободной усадки нити. В этом случае имеет место значительное повышение удлинения волокна без одновременного снижения его прочности (а в ряде случаев и с некоторым повышением прочности), увеличение устойчивости к многократным деформациям и к усадке.

В настоящее время в производственных или опытных условиях в различных странах вырабатываются карбоцепные волокна следующих типов:

1. Волокна из полимеров и сополимеров акрилонитрила:
 - а) полиакрилонитрильное волокно (орлон, нитрон, ПАН);
 - б) волокно из сополимера акрилонитрила с небольшими добавками второго компонента (акрилан, креслон);

в) волокно из сополимера акрилонитрила и винилхлорида (виньон Н, дайнель).

2. Волокна из полимеров и сополимеров винилхлорида:

а) поливинилхлоридное волокно (ровиль, мовиль, термовиль, ПЦУ);

б) волокна из хлорированного поливинилхлорида (ПЦ, хлорин), из сополимера винилхлорида и винилиденхлорида (сарана).

3. Волокна из полистирола.

4. Волокна из полиэтилена, не обладающего стереорегулярной структурой.

5. Волокна из поливинилового спирта.

6. Волокна из фторсодержащих полимеров:

а) волокно из политетрафторэтилена (тефлон);

б) волокно из фторсодержащих сополимеров (фторлон).

7. Волокна из полимеров, обладающих стереорегулярной структурой (стереорегулярные, или изотактические, полимеры):

а) волокно из полипропилена;

б) волокно из полиэтилена.

Из всех этих волокон наибольшее распространение получили волокна из полиакрилонитрила, а также из сополимеров акрилонитрила.

Ниже приводятся основные данные об условиях получения и свойствах отдельных типов карбоцепных синтетических волокон.

Глава XXI

ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Из всех типов карбоцепных волокон в настоящее время наиболее широкое промышленное развитие получило производство синтетического волокна из полимеров и сополимеров нитрила акриловой кислоты (акрилнитрил).

Нитрил акриловой кислоты производится уже в течение сравнительно длительного времени в промышленном масштабе и используется для получения одного из типов синтетического каучука (так называемый нитрильный каучук — продукт совместной полимеризации бутадиена и акрилнитрила).

Использование полиакрилнитрила для производства волокна в течение длительного времени затруднялось невозможностью получения концентрированных прядильных растворов этого полимера. Так же как и другие карбоцепные полимеры, полиакрилнитрил не плавится без разложения, и получение волокна, состоящего из большого числа элементарных волокон, может быть осуществлено только формованием из растворов. Полиакрилнитрил не растворим ни в одном из обычно применяемых растворителей, в связи с чем в течение длительного времени существовало мнение, что этот полимер обладает сетчатой структурой и его использование для производства волокна вообще невозможно. Однако это предположение не подтвердилось. Вскоре после начала систематических исследований по получению волокон из полиакрилнитрила на заводе искусственного волокна в Вольфене (Германия) Гербертом Рейном [1] в 1932 г. было показано, что полиакрилнитрил растворим в концентрированных растворах некоторых неорганических солей ($ZnCl_2$, роданиды Na и Ca) и в четвертичных аммониевых основаниях. Однако эти растворители не получили практического применения.

В 1942 г. Рейном в Германии и почти одновременно Хаутцем в США [2] был предложен новый органический растворитель для получения прядильных концентрированных растворов полиакрилнитрила. Таким растворителем, который не вырабатывался ранее в производственных условиях, оказался диметилформамид, получивший в настоящее время почти монопольное применение в производ-

стве полиакрилонитрильного волокна. Образцы этого волокна были получены в 1943 г. Потребовалось дополнительно около 6 лет для того, чтобы в 1948 г. было организовано опытное производство этого волокна. С 1950 г. начинается промышленное производство полиакрилонитрильного волокна под названием орлон на заводе в Камдене (США) и почти одновременно в ГДР (Вольфен) и в ФРГ.

В настоящее время полиакрилонитрильное волокно, кроме США, вырабатывается в ФРГ под названием ПАН (Франкфурт-на-Майне), редон (Гамбург), дралон (Дормаген), долон (Кельгейм), в ГДР — волкрилон (Вольфен), прелана (Премниц), во Франции — грилон.

В 1955 г. мировое производство полиакрилонитрильного волокна составило 45 тыс. т *.

В СССР волокно из полиакрилонитрила производится под названием нитрон. В ближайшие годы у нас в стране будет организовано промышленное производство этого волокна.

Технологический процесс производства полиакрилонитрильного волокна в основном аналогичен процессу получения других карбоцепных волокон и состоит из следующих основных операций:

- 1) получение прядильного раствора;
- 2) фильтрация и удаление воздуха;
- 3) формование волокна, регенерация растворителя;
- 4) сушка (при формовании по мокрому способу);
- 5) вытягивание;
- 6) терморелаксация;
- 7) крутка (при получении нити);
- 8) перемотка (при получении нити);
- 9) сортировка и упаковка.

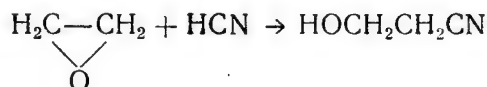
Так же как при получении других карбоцепных волокон, синтез полимера осуществляется в большинстве случаев на заводах химической промышленности, и на заводы синтетического волокна поступает уже готовый полимер.

1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛНИТРИЛА

Исходным сырьем для получения нитрила акриловой кислоты являются окись этилена или ацетилен и синильная кислота.

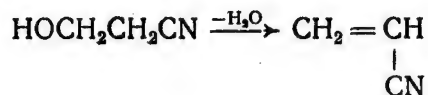
Синтез акрилонитрила осуществляется по двум схемам:

1) взаимодействием окиси этилена и синильной кислоты (образуется этиленциангидрин):

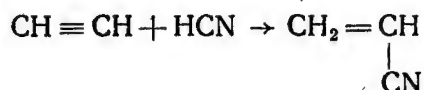


* В мировой статистике к полиакрилонитрильным волокнам относятся также и волокна из сополимеров акрилонитрила, содержащие небольшое количество (5—10%) второго мономера.

с последующей дегидратацией этиленциангидрина:



2) непосредственным присоединением синильной кислоты к ацетилену:



Второй, прямой, метод синтеза акрилнитрила, получивший в последние годы промышленное применение, более экономичен. Осуществление синтеза акрилнитрила исходя из ацетилена даст возможность существенно удешевить производство полиакрилнитрила, а тем самым и получаемого из него волокна.

Для полимеризации акрилнитрила, используемого для производства синтетического волокна, могут быть применены три способа:

- 1) полимеризация в эмульсии;
- 2) полимеризация мономера, растворенного в воде (в частности метод так называемой статической полимеризации);
- 3) полимеризация в растворе с образованием концентрированного раствора полимера.

Эмульсионная полимеризация, являющаяся в настоящее время основным промышленным способом производства различных синтетических карбоцепных полимеров, широко используется и при синтезе полиакрилнитрила в производственных условиях.

Так называемая статическая полимеризация осуществляется в водном растворе акрилнитрила в присутствии окислительно-восстановительной системы [3]. Растворимость акрилнитрила в воде составляет около 7—7,5%. Поэтому процесс осуществляется при большом модуле жидкости, что является недостатком способа. В отличие от акрилнитрила, образовавшийся полиакрилнитрил нерастворим в воде и выпадает из водного раствора в виде гранул. Так как кислород воздуха является ингибитором процесса цепной полимеризации акрилнитрила, то для уменьшения его влияния при полимеризации реакция синтеза полиакрилнитрила проводится без перемешивания (раствор находится в статическом состоянии). Температура полимеризации составляет 15—25°, время полимеризации 30—90 мин. Возможность быстрого осуществления процесса (за счет соответствующего сокращения или полного устранения индукционного периода) при простом аппаратном оформлении является существенным преимуществом этого способа. Для окончательного выяснения целесообразности использования метода статической полимеризации для синтеза полиакрилнитрила, который может быть применен для производства высококачественного волокна, необходимо провести детальные исследования свойств этого полимера по сравнению со свойствами полимера, получаемого методом эмуль-

сионной полимеризации (полидисперсность, степень разветвления макромолекул), и свойств получаемых волокон.

При проведении полимеризации акрилнитрила в водном растворе процесс доводится не до конца во избежание получения продукта с высокой полидисперсностью. В большинстве случаев полимеризацию заканчивают, когда прореагирует около 80 % мономера, а оставшийся мономер отгоняется из реакционной среды под вакуумом.

Возможность использования метода полимеризации в растворе акрилнитрила, так же как и других мономеров, при синтезе полимеров, применяемых для формования волокна, представляет значительный интерес. Если удастся при полимеризации в растворе получить полимер достаточно высокого молекулярного веса при практически полном завершении процесса полимеризации, то концентрированный вязкий раствор полимера можно непосредственно использовать после фильтрации и удаления воздуха для формования волокна. При осуществлении этого варианта значительно упрощается как процесс получения полимера (исключаются операции выделения полимера, его промывки и сушки, которые имеют место при эмульсионной полимеризации), так и приготовление прядильных растворов. До настоящего времени этот способ не получил, однако, практического применения. Только в 1955 г. появилась работа Хуньяра и Гребе [4], посвященная изучению условий полимеризации акрилнитрила в растворе неорганических солей и формования волокон из этих растворов. Полимеризация акрилнитрила проводилась этими исследователями в растворе $\text{ZnCl}_2 + \text{CaCl}_2$. Для этой цели могут быть использованы и растворы других солей, в частности перхлоратов Na, Ca, Al, Mg.

Состав раствора для полимеризации был принят следующий: 10—15 % акрилнитрила, 84 % водного раствора солей, содержащего 36,8 % ZnCl_2 , 19,4 % CaCl_2 , 0,2 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 % концентрированной HCl. Во избежание образования разветвлений или трехмерной структуры при полимеризации добавляли регулятор (эфиры тиогликолевой кислоты). Образовавшийся в этих условиях полимер, использованный для формования волокна, имел молекулярный вес 70 000—120 000.

Процесс полимеризации акрилнитрила в указанных условиях протекает не до конца — максимальный выход полимера составляет 70 %. Наличие в прядильном растворе значительного количества мономера, который трудно регенерировать из прядильной ванны по окончании процесса формования, — существенный недостаток этого способа.

Формование волокна из упомянутого раствора проводилось в воду, подкисленную HCl. После промывки сформованного волокна, сушки и дополнительного вытягивания получалось волокно с прочностью 20 км разрывной длины и удлинением 12—18 %. На данной стадии исследования этой проблемы имеется ряд неясных и недоработанных вопросов. По-видимому, дальнейшая разработка этого метода полимеризации акрилнитрила даст возможность установить

практическую целесообразность производственного применения метода полимеризации полиакрилонитрила в растворе и непосредственного использования образовавшегося раствора для формования волокна.

Очень интересным и перспективным методом синтеза полиакрилонитрила может явиться получение его в таких условиях, при которых образуется полимер стереорегулярной структуры (синтез так называемых изотактических, или стереорегулярных, полимеров). Этот метод полимеризации, обеспечивающий значительное улучшение свойств получаемых полимеров и изготавливаемых из них волокон, был в 1955—1956 гг. с успехом применен для синтеза ряда неполярных полимеров и дал возможность резко улучшить свойства изготавливаемых из них волокон (см. стр. 721).

2. СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛНИТРИЛА

Оптимальный молекулярный вес полиакрилонитрила, используемого для получения волокна, составляет 40 000—60 000 [5]. Хуньяр [6], более детально исследовавший влияние молекулярного веса на условия формования и свойства получаемого полиакрилонитрильного волокна, указывает, что при молекулярном весе полиакрилонитрила ниже 10 000 формование волокна не представляется возможным. При молекулярном весе выше 70 000 вследствие необходимости понижения концентрации полиакрилонитрила в растворе происходит постепенное снижение прочности получаемого волокна.

Так же как и другие синтетические полимеры, полиакрилонитрил является полидисперсным продуктом. Хаутц [2] определял полидисперсность полиакрилонитрила фракционным осаждением гептаном из 2%-ных растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде. Было выделено 9 фракций, отличающихся между собой по молекулярному весу (от 135 000 до 17 000). Аналогичные результаты были получены другими исследователями. Полидисперсность препаратов, в частности содержание в них низкомолекулярных фракций, оказывает существенное влияние на способность волокна к вытягиванию. Чем больше фракций с молекулярным весом ниже 10 000, тем меньше предельная степень вытягивания волокна [6].

Одной из характерных особенностей полиакрилонитрила, затрудняющей промышленную реализацию метода получения волокна из этого полимера, является ограниченная его растворимость. Как уже указывалось, полиакрилонитрил не растворим ни в одном из доступных, обычно применяемых растворителей (спирты, кетоны, сложные эфиры и другие аналогичные соединения).

Растворителями полиакрилонитрила являются: а) некоторые неорганические соли, б) концентрированная H_2SO_4 , в) некоторые органические соединения.

В последнее время было проведено детальное исследование растворимости полиакрилонитрила в растворах неорганических солей [7]. Исследовалась растворимость полиакрилонитрила в концентрированных растворах (50—60%) перхлоратов (Na, Ca, Ba, Mg, Al) и роданидов (Na, K, NH_4 , Ca), а также в растворе $ZnCl_2$ или смеси $ZnCl_2$

с другими солями хлороводородной кислоты (NaCl , CaCl_2). В этих же растворителях проводились и опыты по полимеризации акрилонитрила.

Во всех указанных растворителях полиакрилонитрил растворяется при повышенных температурах неограниченно, образуя вязкий концентрированный раствор. Минимальная вязкость эквивалентных концентрированных растворов имеет место в растворе роданистого натрия, причем существенное влияние на растворимость полиакрилонитрила и вязкость получаемых растворов оказывает концентрация NaCNS в растворе. Минимальная концентрация NaCNS , при которой происходит растворение полиакрилонитрила, составляет 48%. С повышением концентрации NaCNS (до 51%) вязкость раствора полиакрилонитрила понижается. Дальнейшее повышение концентрации NaCNS в растворе снова приводит к повышению вязкости раствора. Минимальная концентрация ZnCl_2 в растворе, при которой имеет место растворение полиакрилонитрила, составляет 57%.

Раствор полиакрилонитрила в концентрированных растворах указанных выше солей достаточно стабилен, и при выдерживании в течение 8 дней вязкость его почти не изменяется.

Использование концентрированных растворов перхлоратов или роданидов для получения прядильных растворов полиакрилонитрила может представлять известный интерес для опытных работ. Применение этих растворов для промышленного производства полиакрилонитрильного волокна нецелесообразно вследствие высокой стоимости указанных солей, трудности их регенерации на отдельных стадиях технологического процесса (особенно из промывной воды после отмывки свежесформованного волокна), а также очень высокой вязкости концентрированного раствора полиакрилонитрила в этих растворителях.

Попытка формования волокна из прядильного раствора полиакрилонитрила в концентрированной серной кислоте, предпринятая в 1948—1949 гг. на одном из предприятий в Германии, также не привела к положительным результатам. В растворе полиакрилонитрила в серной кислоте происходит постепенный его гидролиз, и получается волокно с низкими механическими свойствами.

В настоящее время в качестве растворителя полиакрилонитрила применяются исключительно органические вещества.

В результате систематических исследований, проведенных Хаутцем, а также другими исследователями, был найден ряд классов органических соединений, в которых полиакрилонитрил хорошо растворим.

В опубликованной в 1950 г. работе Хаутца [2], в которой суммированы результаты его исследований в этой области, приведены 32 органических растворителя полиакрилонитрила и изложены интересные данные о влиянии характера функциональных групп в молекуле этих соединений на их растворяющую способность по отношению к полиакрилонитрилу.

Все органические соединения, являющиеся растворителями по-

лиакрилнитрила, представляют собой сильно полярные жидкости.

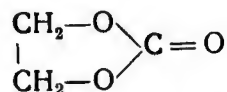
К числу растворителей относятся: диметилсульфон $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{CH}_3$,

диметилсульфоксид $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}_3$, диметилформамид $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2$.

Интересно отметить, что ни формамид, ни диэтилформамид не растворяют полиакрилнитрил [2], и в этом отношении диметилзамещенные формамиды обладают особыми свойствами*. Полиакрилнитрил растворяется также в капролактаме, *м*- и *п*-нитрофеноле (в *о*-нитрофеноле не растворяется); в *о*-, *м*-, и *п*-фенилендиамине, бутирлактоне, 2-пирролидоне и в ряде других растворителей [2].

По-видимому, получит практическое применение в качестве растворителя полиакрилнитрила нитрометан, содержащий небольшое количество воды (4—6%). В сухом нитрометане полиакрилнитрил не растворяется [8]. Растворение в смеси нитрометана и воды происходит при повышенной температуре, причем формование волокна из этого раствора может проводиться в спирт или другой разбавитель, смешивающийся с нитрометаном.

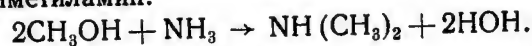
Практический интерес как растворитель может представлять и этиленкарбонат [8]



Из всех указанных растворителей наибольшее, почти монопольное практическое применение для производства полиакрилнитрильного волокна в настоящее время получил диметилформамид.

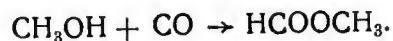
Сырье для производства диметилформамида достаточно доступно — метанол, окись углерода и аммиак. Этот растворитель получается по следующей схеме:

1. При взаимодействии метанола с NH_3 при 420—450° под давлением 50 ат в качестве одного из основных продуктов реакции образуется диметиламин:



Катализатором этой реакции является окись алюминия и каолин.

2. При взаимодействии метанола и окиси углерода при повышенной температуре получается метиловый эфир муравьиной кислоты:



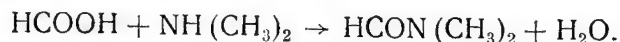
* О влиянии строения и дипольного момента растворителя на его растворяющую способность по отношению к полиакрилнитрилу см. в кн. «Волокна из синтетических полимеров», под ред. Р. Хилла, ИЛ, 1957, стр. 330—331.

Катализатором этой реакции является алкоголь метилового спирта.

3. При взаимодействии диметиламина и метилового эфира муравьиной кислоты образуется диметилформамид:



Вместо метилового эфира муравьиной кислоты для синтеза диметилформамида может быть применена и концентрированная (84%) муравьиная кислота:



Полиакрилонитрил обычно растворяют в диметилформамиде, содержащем меньше 1% воды. При увеличении количества воды растворяющая способность диметилформамида понижается и соответственно увеличивается минимальная температура, необходимая для полного растворения полиакрилонитрила [9]:

Количество воды в % от веса раствора	0	1	2	3	4
Минимальная температура растворения полиакрил- нитрила в °	-10	10÷20	50÷60	60÷70	80÷90

Значительное изменение растворимости полиакрилонитрила и температуры, необходимой для его растворения, при сравнительно небольшом изменении содержания воды в диметилформамиде всегда необходимо учитывать при установлении параметров процесса растворения полиакрилонитрила. Поэтому для получения стандартных и воспроизводимых результатов при приготовлении прядильных растворов необходимо применять не только диметилформамид с постоянным содержанием влаги, но и тщательно высушенные препараты полиакрилонитрила. Содержание влаги в полимере не должно превышать 0,8%.

При применении одного и того же растворителя растворимость в нем полиакрилонитрила значительно изменяется не только в зависимости от молекулярного веса полиакрилонитрила и формы макромолекул (образование разветвлений в процессе полимеризации), но и в зависимости от интенсивности межмолекулярного взаимодействия, определяемой, в частности, характером предварительной обработки этого полимера при повышенных температурах. Так, например, по данным Хуньяра и Рейхерта [10], полиакрилонитрил, полученный полимеризацией при повышенных температурах (70—75°), растворяется хуже, чем тот же полимер, полученный при более низких температурах полимеризации. Если препарат полиакрилонитрила, растворенный в диметилформамиде при нормальной температуре, после высасывания из раствора нагреть до 110—120°, то после такой обработки, приводящей к дополнительной его кристаллизации и образованию большего числа водородных связей между макромолекулами, его растворимость значительно ухудшается. Минимальная температура, при которой происходит полное растворение, повышается

до 50°. Одновременно значительно (в 3—4 раза) увеличивается время растворения.

Ухудшение растворимости полиакрилонитрила имеет место при нагревании его в воде при температуре 80°. Интересно отметить, что для сополимеров акрилонитрила, содержащих небольшое количество второго компонента (5—10% от веса сополимера), растворимость полимера после прогрева не снижается, очевидно, в результате меньшей возможности дополнительного образования водородных связей в полимерах менее регулярного строения.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА И ПОДГОТОВКА ЕГО К ФОРМОВАНИЮ ВОЛОКНА

Технологическая схема получения прядельного раствора и подготовки его к формированию полиакрилонитрильного волокна не отличается от аналогичной схемы, применяемой при формировании других искусственных и синтетических волокон из растворов.

Основными моментами, которые надо учитывать при получении прядельного раствора полиакрилонитрила, являются следующие:

1. Растворение полиакрилонитрила (точнее, его набухание) в диметилформамиде начинается при нормальной температуре, но затем в большинстве случаев температура растворения повышается до 80—90°. При этой температуре процесс проводится в течение 2—5 час. При повышенных температурах растворения незначительные колебания в содержании влаги в диметилформамиде, особенно после его регенерации, оказывают меньшее влияние, чем при нормальной температуре.

2. Состав и свойства прядельного раствора (концентрация полимера в растворе и вязкость) зависят от метода формирования волокна из раствора. Так же как и при получении всех других химических волокон, прядельный раствор, применяемый для формирования полиакрилонитрильного волокна по сухому способу, обладает значительно более высокой вязкостью и, соответственно, концентрация полимера в растворе выше, чем при формировании по мокрому способу. При формировании полиакрилонитрильного волокна по мокрому способу вязкость прядельного раствора 150—250 сек. Концентрация полимера в прядельном растворе 15—16% при формировании по мокрому способу и 20—25% при формировании по сухому способу.

3. Прядельные растворы достаточно стабильны и не изменяются при выдерживании в течение длительного времени. Поэтому удаление воздуха из прядельного раствора для ускорения этого процесса можно проводить под вакуумом при повышенных температурах (45—50°).

Прядельный раствор, подвергнутый двух- или трехкратной фильтрации при повышенной температуре (70—75°) и обезвоздушиванию, подается на прядельную машину для формирования волокна.

4. ФОРМОВАНИЕ ВОЛОКНА

Формование полиакрилонитрильного волокна может проводиться как по сухому, так и по мокрому способу. Несмотря на то, что тем-

температура кипения диметилформамида значительно выше, чем большинства других растворителей (в частности, ацетона), применяемых обычно при формовании по сухому способу (температура кипения диметилформамида при 760 мм — 151°), тем не менее, согласно имеющимся литературным данным [11], во многих странах формование полиакрилонитрильного волокна осуществляется по сухому способу. Этим методом получают полиакрилонитрильное волокно на различных заводах синтетического волокна в США, ФРГ, Голландии, Франции и других странах. Для формования полиакрилонитрильного волокна по сухому способу применяются машины принципиально такой же конструкции, что и для формования ацетатного волокна. Нагретый до 100—120° прядильный раствор подается в шахту прядильной машины. Высота шахты 4 м [12].

Естественно, что испарение в шахте высококипящего растворителя обуславливает необходимость проведения процесса формования при значительно более высокой температуре, чем при формовании волокон из ацетоновых растворов. Поэтому шахта прядильной машины нагревается до 400°. Снизу в шахту подается воздух с температурой 100°. Проходя через шахту, нагретую до такой высокой температуры, воздух нагревается до 200° [13]. Испаряющиеся в шахте пары диметилформамида улавливаются водой или сорбируются углем. В последнем случае адсорбированный диметилформамид удаляется с угля промывкой водой. Затем водный раствор диметилформамида поступает на ректификацию.

Одним из основных условий использования этого метода формования в производственном масштабе является разработка соответствующих мероприятий по тщательной изоляции прядильной машины (особенно в местах выхода нити из шахты и поступления раствора из фильеры в шахту), чтобы обеспечить нормальные условия труда рабочих, обслуживающих прядильную машину.

Мокрый способ формования полиакрилонитрильного волокна осуществлен в ГДР и СССР. Формование волокна по мокрому способу в большинстве случаев проводится с отрицательной фильерной вытяжкой. В качестве прядильной ванны применяются различные высококипящие спирты или разбавленный раствор диметилформамида в воде. Из многоатомных спиртов практическое применение в ряде стран получил глицерин, а в ГДР — смесь гексантиола $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CHONCHONCH}_3$ и диметилформамида (80 : 20). Температура прядильной ванны 90—100° (при применении многоатомных спиртов), что также является необычным при формовании по мокрому способу.

Основным преимуществом применения в качестве прядильной ванны глицерина является возможность проведения процесса формования при более высоких скоростях (в 5—6 раз более высоких, чем при формовании в воду).

В качестве основного компонента прядильной ванны предложены и другие органические соединения, в частности четыреххлористый углерод, касторовое масло и ОП-10 [3] (продукт конденса-

ции жирных или ароматических спиртов с окисью этилена общей формулы $RO(CH_2CH_2O)_n$.

Формование волокна в 20—25%-ный водный раствор диметилформамида проводится при 20°. Применение прядильной ванны, содержащей меньшее количество диметилформамида, нецелесообразно, так как при этом ускоряется процесс коагуляции и получается более хрупкое волокно.

Вопрос об оптимальном составе прядильной ванны до настоящего времени выяснен недостаточно, в частности отсутствуют данные о свойствах волокон, получаемых при формовании на водной ванне и на ванне, содержащей органический разбавитель, а также о свойствах волокон, получаемых по сухому и мокрому способам формования. Не имеется также необходимых данных об экономичности каждого из этих методов и об условиях регенерации диметилформамида из смеси с органическими разбавителями. В дальнейших исследованиях необходимо выяснить эти вопросы, без решения которых обоснованный выбор наиболее рационального метода формования нити или штапельного волокна из полиакрилнитрила не представляется возможным. Скорость формования при получении штапельного волокна по мокрому способу очень невелика и обычно составляет 3,5—4,5 м/мин (считая по скорости приема вытянутого волокна). Число отверстий в фильере 3000—5000. Сформованное волокно подвергается вытягиванию при повышенной температуре (165—180°). Нагрев волокна перед вытягиванием осуществляется пропусканием его над горячей поверхностью. Степень вытягивания полиакрилнитрильного волокна составляет до 600—800%.

Вытягивание может проводиться и в нагретой жидкости, например в гексантриоле. Более целесообразно проводить вытягивание в несколько стадий. Сначала вытягивается набухшее волокно в воде при 90—95° на 100—200%. Затем волокно, содержащее еще 40—50% воды, вытягивается над нагретой поверхностью при температуре 100° на 200—300%. Для повышения удлинения вытянутого волокна его обрабатывают в ванне с горячей водой (95°) со скоростью приема волокна, выходящего из ванны, на 10—20% ниже скорости подачи вытянутого волокна.

Систематических исследований, посвященных вопросу о влиянии степени вытягивания полиакрилнитрильного волокна на комплекс его механических свойств, в частности на эластичность, не опубликовано. Выяснение этого вопроса имеет большое значение для определения условий получения волокна, обладающего наиболее высокими потребительскими свойствами.

Вытягивание полиакрилнитрильного волокна, так же как и других термопластичных волокон, осуществляется между несколькими парами вытяжных дисков при сравнительно невысоких скоростях. Начальная скорость при вытягивании составляет 3—4 м/мин, конечная — 30—40 м/мин. Вытянутое полиакрилнитрильное волокно, так же как и другие карбоцепные волокна, подвергается в большинстве случаев термообработке.

Ниже приводится примерная технологическая схема получения штапельного полиакрилонитрильного волокна по мокрому способу на проходном аппарате:

- а) формование волокна;
- б) промывка водой при 20°;
- в) промывка при 90—100° с одновременным предварительным вытягиванием волокна;
- г) дополнительная промывка;
- д) сушка;
- е) вытягивание над нагретой поверхностью;
- ж) замасливание;
- з) гофрировка;
- и) сортировка и упаковка.

5. СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА

Полиакрилонитрильное волокно характеризуется следующими свойствами:

1. Волокно обладает высокой прочностью. После вытягивания свежесформованного волокна в виде нити на 800—1200 % прочность его составляет 35—40 км разрывной длины. Для штапельного волокна, а в целом ряде случаев и шелка, используемого для изготовления изделий широкого потребления, такая высокая прочность не является необходимой. Поэтому при производстве штапельного волокна степень вытягивания снижают до 300—400 %, что обеспечивает получение волокна с разрывной длиной 18—20 км. Менее вытянутое волокно окрашивается лучше и обладает меньшей хрупкостью, чем сильно вытянутое.
2. В мокром состоянии волокно благодаря низкой гигроскопичности почти не теряет прочности. Прочность в мокром состоянии составляет 90—98 % от прочности в сухом состоянии.
3. Удлинение волокна в сухом состоянии 16—22 %. В мокром состоянии удлинение волокна не изменяется. Эластичность полиакрилонитрильного волокна ниже, чем полиамидного, но превышает эластичность ацетатного, а тем более вискозного волокна.
4. Модуль упругости полиакрилонитрильного волокна в виде нити несколько ниже, чем полиэфирного, но значительно (в 2—3 раза) превышает начальный модуль полиамидных волокон.
5. Удельный вес волокна 1,13—1,16.
6. При относительной влажности 65 % полиакрилонитрильное волокно сорбирует 0,9—1 % влаги. При относительной влажности 100 % количество влаги, поглощаемой волокном, повышается до 6 %.
7. Волокно обладает высокой термостойкостью. Оно может использоваться непродолжительное время при 180 и даже 200°. Длительное (в течение нескольких недель) выдерживание этого волокна при 120—130° не приводит к понижению его прочности (определяемой при нормальной температуре).

В табл. 84 приведены данные Хаутца [2] об изменении прочности полиакрилонитрильного волокна после сравнительно длительного прогрева его при 200° на воздухе и в атмосфере азота.

Т а б л и ц а 84

Волокно (условия обработки)	Разрывная длина волокна в км		Удлинение волокна в %	
	сухого	мокрого	сухого	мокрого
Непрогретое	30,6	30,5	15,7	17,0
Прогретое на воздухе . . .	17,5	16,2	7,3	9,2
Прогретое в азоте	26,0	25,6	12,9	13,7

Из данных таблицы видно, что после прогрева при 200° в условиях, исключающих возможность одновременной окислительной деструкции полиакрилонитрила (нагревание в атмосфере инертного газа), деструкция волокна и, соответственно, снижение его прочности незначительны. По теплостойкости — очень важному показателю для ряда ответственных областей применения — полиакрилонитрильное волокно превосходит почти все типы карбоцепных волокон и не уступает полиэфирному волокну.

Необходимо отметить, что значительно более высокая теплостойкость полиакрилонитрильного волокна по сравнению с полиамидными волокнами имеет место в отношении не обратимых изменений прочности волокна после нагрева (прочность определяется при нормальной температуре). Если определять обратимое понижение прочности непосредственно при повышенных температурах, то оно будет примерно одинаковым для обоих типов волокон. Так, например, при 100° полиамидные и полиакрилонитрильные волокна теряют 20—23 % прочности, а при 150° — около 50 % [13]. При 200° волокна сохраняют всего 10 % от прочности при нормальной температуре (если определять прочность непосредственно при 200°) [5]. Наоборот, при низких температурах прочность полиакрилонитрильного волокна, так же как и волокон других типов, повышается. Так, при —40° прочность волокна составляет 135 % к прочности его при нормальной температуре.

8. Полиакрилонитрильное волокно обладает очень высокой светостойкостью, превышающей аналогичные показатели почти всех природных и химических волокон (кроме волокна фторлон). Как видно из сравнительных данных о светостойкости некоторых основных природных и химических волокон (см. стр. 151), после комбинированного воздействия света и атмосферы в течение года почти все исследованные волокна (полиамидное, ацетатное, вискозное, натуральный шелк) полностью теряют прочность, у хлопкового

волокна прочность снижается на 95 %, а у полиакрилнитрильного — всего на 20 %. Это важное специфическое свойство полиакрилнитрильного волокна необходимо иметь в виду при определении областей его применения.

9. Устойчивость полиакрилнитрильного волокна к истиранию значительно ниже (в 5—10 раз), чем полиамидного и полиэфирного волокна. Чем больше прочность и, соответственно, степень вытягивания волокна (сверх определенного оптимума), тем меньше его устойчивость к истиранию [14]. Преимуществом полиакрилнитрильного волокна является также хороший и теплый гриф, шерстеподобный вид и наиболее высокая из всех волокон объемная эластичность, легкость очистки, а также низкая теплопроводность, приближающаяся к теплопроводности шерсти. Эти показатели определяют целесообразность использования полиакрилнитрильного волокна для изготовления изделий широкого потребления.

Изделия из полиакрилнитрильного волокна устойчивы к действию окислителей, но недостаточно устойчивы к действию концентрированных растворов щелочей и серной кислоты, особенно при повышенной температуре. По хемостойкости полиакрилнитрильные волокна значительно уступают другим карбоцепным волокнам. Так, по данным Монкрифа [15], при действии 5—20 %-ного раствора NaOH в течение 8—20 час. полиакрилнитрильное волокно полностью разрушается. К недостаткам полиакрилнитрильного волокна относятся также его горючесть, повышенная хрупкость (пониженная прочность нити с петлей), легкая электризуемость и трудность окрашивания [16]. Для уменьшения хрупкости волокна целесообразно уменьшить степень его вытягивания и обеспечить усадку вытянутого волокна.

Полиакрилнитрильное волокно в чистом виде или в смеси с шерстью или другими волокнами широко используется для изготовления верхнего трикотажа, одежных и костюмных тканей. Особенно целесообразно применение этого волокна для изготовления изделий, подвергающихся длительному воздействию светопогоды (гардины, разнообразные изделия для использования в тропиках, а также рыболовные сети и снасти). Вследствие низкой устойчивости к истиранию нецелесообразно применять полиакрилнитрильное волокно для изготовления чулочно-носочных изделий.

Устойчивость к действию масел и жира, а также легкость очистки от загрязнений делают особенно целесообразным использование этого волокна для изготовления спецодежды. Необходимо отметить, что благодаря более высокой термостойкости полиакрилнитрильного волокна возможности применения этого волокна значительно более широкие, чем большинства других карбоцепных волокон. Высокая термостойкость, прочность и эластичность, а также высокий начальный модуль этого волокна позволяют ставить вопрос о возможности и целесообразности его использования для изготовления высококачественных кордных тканей. Достаточно надежных экспериментальных данных по этому вопросу в литературе пока не имеется.

6. ВОЛОКНА ИЗ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛНИТРИЛА

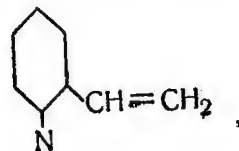
Для получения волокон могут быть использованы два типа сополимеров акрилнитрила с другими мономерами: а) сополимеры, содержащие преимущественное количество акрилнитрила (свыше 85—90% от общего веса сополимера); б) сополимеры, содержащие наряду с акрилнитрилом значительное количество второго мономера (количество акрилнитрила составляет 40—60% от веса сополимера). Каждый из указанных типов сополимеров имеет свои преимущества и недостатки и соответственно свои области применения.

Сополимеры акрилнитрила, содержащие незначительное количество второго компонента

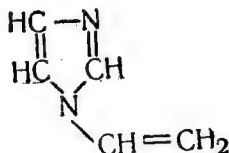
Сополимеры, содержащие свыше 90% акрилнитрила, и формируемые из них волокна по основным показателям (растворимость, механические свойства, термостойкость) заметно не отличаются от полиакрилнитрила и получаемых из него волокон. Необходимо отметить, что хотя эти сополимеры растворяются в тех же растворителях, что и полиакрилнитрил, однако минимальная температура, при которой происходит их растворение, например в диметилформамиде, ниже, чем для полиакрилнитрила. Этот факт в известной степени свидетельствует о том, что при получении сополимеров указанного состава растворимость полиакрилнитрила улучшается.

Основная цель введения небольшого количества второго компонента в состав сополимера заключается в улучшении окрашиваемости или повышении гигроскопичности полиакрилнитрила и изготавливаемых из него волокон. В качестве второго компонента при процессе совместной полимеризации добавляют мономер, содержащий функциональные группы, обладающие сродством к определенным

классам красителей, например винилпиридин



N-винилимидазол



Имеется предложение о получении сополимеров акрилнитрила с винилхлорацетатом при содержании второго компонента менее 20% от веса сополимера. Этот сополимер или получаемые из него волокна могут реагировать с третичными аминами, образуя четвертичные основания, обеспечивающие возможность глубокого и проч-

ного окрашивания волокна кислотными красителями [17]. Более просто получать для улучшения окрашивания сформованного волокна сополимер акрилнитрила с акриламидом (90 : 10) [18] *. Хуньяр, Рейхерт и Фаркон [19] исследовали условия получения сополимера акрилнитрила с винилацетатом (95 : 5), метилметакрилатом (95 : 5), метакрилнитрилом (90 : 10) и с акриловой кислотой (94 : 6), а также свойства волокон, изготавливаемых из этих сополимеров. По данным указанных исследователей, прочность волокон, получаемых из сополимеров приведенного выше состава, заметно отличается от прочности полиакрилнитрильного волокна, полученного в тех же условиях формования и последующего вытягивания. Среди волокон из сополимеров акрилнитрила наиболее высокими эластическими свойствами обладает волокно из сополимера акрилнитрила и метакрилнитрила, наиболее низкими — волокно из сополимера акрилнитрила и акриламида.

Однако приведенные результаты, полученные при формовании волокна в лабораторных условиях, можно рассматривать только как предварительные. Необходимы систематические исследования для выяснения вопроса о влиянии введения небольшого количества различных функциональных групп в молекулу сополимера на комплекс важнейших свойств получаемых волокон, в частности на светостойкость, термостойкость, эластичность, устойчивость к многократным деформациям, к истиранию и т. д.

Точных данных о производстве в промышленных условиях волокон из сополимеров акрилнитрила с небольшими количествами второго компонента не имеется. По-видимому, к этому типу волокон относятся выпускаемые с 1953—1954 гг. в США в опытных и полупроизводственных условиях волокно акрилан (из сополимера акрилнитрила с небольшим количеством винилпиридина) и волокно креслон (из сополимера акрилнитрила с небольшой добавкой метилметакрилата или, что более вероятно, акриламида). Все сополимеры получают обычным методом синтеза карбоцепных полимеров — цепной полимеризацией мономеров в эмульсии или в растворе.

В последнее время для синтеза волокнообразующих сополимеров акрилнитрила начинают использовать новые методы синтеза модифицированных полимеров, в частности получение так называемых привитых или разветвленных сополимеров (графт-полимеры) **. Первая попытка получения разветвленных сополимеров акрилнитрила и использования их для формования волокна была сделана Хуньяром и Рейхертом [10]. Они синтезировали привитые сополимеры полиакрилнитрила с винилацетатом или с акриловой кислотой

* Для улучшения окрашиваемости полиакрилнитрильных волокон рекомендуется также осуществлять формование из смеси полимеров, например из раствора в диметилформамиде смеси ацетилцеллюлозы и полиакрилнитрила [20] или из раствора в том же растворителе смеси полиакрилнитрила с небольшим количеством поливинилкарбазола (2—3% от веса полиакрилнитрила).

** О принципах метода получения привитых полимеров см. в сб. «Успехи химии и технологии полимеров», вып. 1, Госхимиздат, 1955, стр. 143, где приводится также список многочисленной оригинальной литературы по этому вопросу.

и сравнили свойства волокон, получаемых из этих сополимеров, с волокнами из сополимеров того же состава, синтезированных обычными методами эмульсионной полимеризации. Методом синтеза привитых сополимеров можно получить такие сополимеры, которые не могут быть получены обычными методами цепной полимеризации, — например, сополимеры поливинилового спирта и акрилнитрила.

Содержание акрилнитрила в привитых сополимерах составляло в большинстве случаев 90—95 %. В сополимере поливинилового спирта с акрилнитрилом содержание полиакрилнитрила в боковой цепи составляло от 70 до 95 %.

Привитые сополимеры растворяются несколько хуже и более склонны к образованию гелей, чем сополимеры того же состава, получаемые обычным методом эмульсионной полимеризации.

Формование волокон из привитых сополимеров осуществлялось указанными исследователями по мокрому способу. Полученные волокна заметно не отличались по прочности от волокон, сформованных из растворов линейных сополимеров, но несколько сильнее усаживались в кипящей воде и теряли больше прочности в мокром состоянии. Волокно из разветвленного сополимера поливинилового спирта, в котором в боковой цепи находился полиакрилнитрил, в отличие от полиакрилнитрильного волокна хорошо окрашивалось дисперсионными и субстантивными красителями. Интересно отметить, что наличие сравнительно больших боковых цепей в макромолекулах привитых сополимеров не вызывает заметного снижения прочности получаемых волокон.

Для оценки целесообразности и эффективности использования этого нового метода модификации свойств карбоцепных волокнообразующих полимеров необходимо более детально исследовать изменение всего комплекса свойств получаемых волокон при изменении в широком диапазоне соотношений отдельных компонентов и их положения в макромолекуле (в основной или в боковой цепи).

Сополимеры акрилнитрила, содержащие значительное количество второго компонента

При получении сополимера акрилнитрила с другими мономерами и содержании в сополимере 40—60 % второго компонента значительно нарушается регулярность строения полимера, что приводит к изменению ряда его основных свойств, в частности растворимости. В отличие от полиакрилнитрила и сополимеров акрилнитрила, содержащих 85—95 % акрилнитрила, сополимеры акрилнитрила, содержащие значительное количество второго компонента, растворимы в доступных растворителях, например в ацетоне. Это обстоятельство значительно упрощает и удешевляет производство волокон по сравнению с производством полиакрилнитрильного волокна, хотя при этом несколько снижается термостойкость волокон. Из сополимеров акрилнитрила, содержащих значительное количество второго компонента, практическое применение для производства волокна получил сополимер акрилнитрила и винилхлорида. Значительный интерес для

этой цели может представлять и сополимер акрилнитрила и винил-иденхлорида.

Волокно из сополимера акрилнитрила и винилхлорида. Получение волокна из сополимера акрилнитрила и винилхлорида было начато в опытном масштабе в 1947—1949 гг. Нити бесконечной длины, получаемые из этого сополимера, носят название виньон Н, а штапельное волокно — дайнель.

В настоящее время это волокно вырабатывается в производственных условиях.

Синтез сополимера акрилнитрила и винилхлорида затрудняется различной скоростью полимеризации этих мономеров. Скорость полимеризации винилхлорида значительно ниже, чем акрилнитрила. Поэтому процесс эмульсионной полимеризации указанных мономеров для получения сополимера требуемого состава проводится в особых условиях. В начале к винилхлориду добавляют небольшое количество нитрила акриловой кислоты, а затем через определенные промежутки времени вводят небольшими порциями остальное количество акрилнитрила [21]. Иногда проводят полимеризацию в одну стадию. Но в этом случае в смеси мономеров содержится значительно больше винилхлорида, чем это должно быть в получаемом сополимере [22].

Сополимер акрилнитрила и винилхлорида растворим в ацетоне при содержании в сополимере от 20 до 60% акрилнитрила. Чем больше содержание акрилнитрила в сополимере, тем выше термостойкость, светостойкость и прочность получаемого волокна. Поэтому при производстве волокна из ацетонорастворимого сополимера акрилнитрила желательно применять сополимер с максимально возможным содержанием в нем акрилнитрила, при котором еще сохраняется растворимость в ацетоне.

Формование волокна из сополимера акрилнитрила и винилхлорида может проводиться как по сухому, так и по мокрому способу. В прядильный раствор добавляют небольшое количество стабилизатора (0,05—0,25% дибутиллаурината олова), повышающего устойчивость получаемого волокна к действию света. Так как сформованное волокно подвергается последующей вытяжке в 8—10 раз, то на прядильной машине получается волокно значительно более низкого общего и элементарного номера, чем это требуется для готового волокна. Элементарный номер волокна, получаемого на прядильной машине, 300—450. Естественно, что скорость испарения растворителя при формовании таких волокон значительно меньше, чем, например, при формовании ацетилцеллюлозного волокна, имеющего значительно более высокий элементарный номер (3000—4500). Поэтому скорость формования волокна типа виньон Н по сухому способу в несколько раз ниже, чем скорость формования ацетатного волокна. Формование волокна виньон Н проводится при скорости 100 м/мин, высота шахты — 6 м [23]. Сформованное волокно вытягивается на 800—1000% при повышенной температуре, в большинстве случаев в атмосфере пара, скручивается и затем подвергается термообработке. Штапельное волокно дайнель формируется обычно

по мокрому способу, в прядильную ванну, содержащую 3—5% ацетона, при 23—25°. Свежесформованное волокно вытягивается на 100—150%, затем высушивается и дополнительно вытягивается при 125° на 800%. Вытянутое волокно подвергается термообработке в кипящей воде.

Согласно литературным данным [23], волокно из сополимера акрилонитрила и винилхлорида производится в США в нескольких модификациях: а) волокно NEZZ — невытянутое; б) волокно NOZZ — вытянутое на 400—1300%, неотрелаксированное; в) волокно NOHU — вытянутое и затем подвергнутое терморелаксации в течение 6 час. при 110°; г) волокно NORU — вытянутое и подвергнутое терморелаксации в течение 3 час. при 135°. Данные об изменении свойств волокна виньон Н после указанных обработок приведены в табл. 85.

Таблица 85

Изменение свойств волокна виньон Н после вытягивания и терморелаксации

Наименование показателей	Показатели волокна			
	невытянутого	вытянутого		
		на 900%	на 1300%	после терморелаксации
Разрывная длина в км . . .	6,3	33,4	37,8	31,5
Удлинение в %	99	13	10	23
Удельный вес	—	1,26	1,32	—
Усадка в %:				
при 100°	—	13—21	—	0,5
при 120°	—	22—33	—	6

Благодаря наличию в макромолекуле волокна виньон Н значительного числа звеньев винилхлорида гигроскопичность этого волокна еще ниже, чем полиакрилонитрильного волокна. При относительной влажности 65% количество влаги, поглощаемой этим волокном, составляет менее 0,5%. Удельный вес волокна виньон Н выше, чем полиакрилонитрильного волокна, и составляет 1,28—1,32.

Волокна типа виньон Н и дайнель используются как для изготовления изделий технического назначения (спецодежда, фильтрма-териалы, диафрагмы и т. д.), так и для производства товаров широкого потребления. Ассортимент изделий, вырабатываемых из этих волокон, в основном совпадает с ассортиментом изделий из полиакрилонитрильного волокна. Однако волокна типа виньон Н и дайнель имеют в технико-экономическом отношении два существенных преимущества перед полиакрилонитрильным волокном. Эти преимущества следующие:

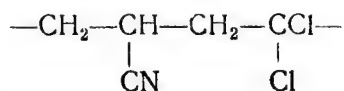
а) большая доступность и более низкая стоимость как сырья (так как примерно около 50% от общего количества акрилонитрила

заменяется более дешевым винилхлоридом), так и растворителей (применение ацетона вместо диметилформамида);

б) упрощение технологического процесса, обусловленное в основном тем, что формование волокна производится из ацетоновых растворов, а не из растворов в диметилформамиде (соответственно упрощается и регенерация растворителей).

Следует отметить, что до настоящего времени отсутствуют систематизированные и достаточно надежные данные по сравнению комплекса основных свойств волокон, получаемых из полиакрилонитрила и из сополимера акрилонитрила и винилхлорида (при различном содержании акрилонитрила в сополимере), и изготавливаемых из них изделий. Без выяснения этого важного вопроса нельзя сделать достаточно обоснованного вывода о целесообразности производства полиакрилонитрильного волокна по сравнению с волокнами из сополимеров акрилонитрила.

Волокно из сополимера акрилонитрила и винилиденхлорида. Вместо винилхлорида при получении ацетонорастворимых сополимеров акрилонитрила может быть применен винилиденхлорид. Сополимер акрилонитрила и винилиденхлорида состава



при содержании в сополимере 40—60 % акрилонитрила также полностью растворяется в ацетоне.

Применение винилиденхлорида вместо винилхлорида имеет ряд преимуществ. Скорость полимеризации акрилонитрила и винилиденхлорида примерно одинакова. Поэтому синтез этого сополимера осуществляется проще — одновременным введением в реакционную смесь обоих мономеров в тех соотношениях, в которых они должны находиться в макромолекуле получаемого сополимера. Полимеры и соответственно сополимеры винилиденхлорида обладают более высокой термостойкостью, чем сополимеры винилхлорида. Поэтому рабочая температура, при которой может быть использовано волокно из сополимера акрилонитрила и винилиденхлорида, на 10—20° выше, чем для волокна типа виньон Н.

Способ получения волокна из сополимера винилиденхлорида (при содержании в сополимере 40 % акрилонитрила), так называемого волокна санив, был разработан в лабораторных и опытных условиях Роговиным и Зазулиной [24]. Технологический процесс получения этого волокна в основном совпадает с процессом получения волокна виньон Н. Формование волокна санив проводилось указанными исследователями по мокрому способу в прядильную ванну, содержащую 3—5 % ацетона. Сформованное и высушенное волокно подвергалось дополнительному вытягиванию на 300—800 %. Большое влияние на свойства волокна санив, как и на свойства других волокон, оказывает молекулярный вес исходного полимера. Оптимальный молекулярный вес сополимера санив, используемого для получения волокна, составляет 150 000—250 000. При применении

полимера более высокого молекулярного веса и, соответственно, более структурированных прядильных растворов механические свойства получаемого волокна резко снижаются [24].

Учитывая доступность винилиденхлорида и указанные выше преимущества в условиях получения и свойствах волокна санив по сравнению с волокном типа виньон Н, можно сделать вывод, что если в результате дальнейших исследований будет установлена целесообразность производства карбоцепных волокон не из полиакрилонитрила, а из его сополимеров, то этот вариант получения ацетонорастворимого сополимера акрилонитрила может представлять значительный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

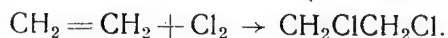
1. H. Rein, Zeitsch. ges. Textilind., 56, № 13, 812 (1954).
2. R. Houtz, Text. Res. J., XX, № 11 (1950).
3. Е. С. Роскин, Труды Ленинградского текстильного института имени С. М. Кирова, № 6, 1955, стр. 77; см. также Е. С. Роскин, «Текстильная промышленность», № 11, 16 (1956); Е. С. Роскин, ЖПХ, XXX, 125 (1957).
4. A. Hunyar, V. Gröbe, Faserforsch. u. Textiltechn., 6, № 12, 548 (1955).
5. P. Koch, Fibres, 16, № 9, 314 (1955).
6. A. Hunyar, Faserforsch. u. Textiltechn., 6, № 7, 300 (1955).
7. A. Hunyar, V. Gröbe, Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, № 11, 496 (1955).
8. G. Ham, Ind. Eng. Ch., 46, № 2, 391 (1954).
9. A. Hunyar, W. Moller, Faserforsch. u. Textiltechn., 6, 442 (1955).
10. A. Hunyar, H. Reichert, Faserforsch. u. Textiltechn., 7, 165 (1956).
11. M. Ulrich, Mell. Textilber., 37, 185 (1956).
12. I. Scherman, Text. World, 97, № 3, 101, 205 (1947).
13. F. Davidshofer, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 598.
14. H. Kramer, Reyon, Zellwolle, № 5, 309 (1955).
15. R. Moncrieff, Artificial Fibres, London, 1954, p. 315.
16. M. Ulrich, Mell. Textilber., 37, 185 (1956).
17. I. Sommers, British Rayon Silk Journ., XXXI, 370, 64 (1955).
18. H. Reichert, Faserforsch. u. Textiltechn., 5, № 5, 204 (1954).
19. A. Hunyar, H. Reichert, H. Farkon, Faserforsch. u. Textiltechn., 6, № 4, 145 (1955).
20. Н. Михайлов, Е. Курильчиков, В. Клименков, З. Уханова, «Текстильная промышленность», № 9, 11 (1954).
21. P. Koch, Z. ges. Textilind., 57, № 12, 756 (1955).
22. P. Koch, Fibres, 16, № 5, 174 (1955).
23. Quig, Rayon a. Synthetic Text., 30, № 3, 67 (1949).
24. З. А. Роговин, З. А. Зазулина, «Текстильная промышленность», № 2, 18 (1955).

Глава XXII

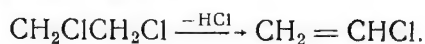
ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА

Использование поливинилхлорида для производства синтетических волокон представляет значительный интерес. Из всех типов карбоцепных волокнообразующих полимеров поливинилхлорид является наиболее доступным и дешевым. Исходное сырье для синтеза винилхлорида — этилен и хлор или ацетилен и хлористый водород.

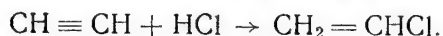
При взаимодействии этилена с хлором образуется дихлорэтан:



При пиролизе дихлорэтана при 350° над окисью алюминия или обработке его концентрированным спиртовым раствором щелочи при 50—60° получается винилхлорид:



Синтез винилхлорида из ацетилена осуществляется непосредственным взаимодействием ацетилена с хлористым водородом (в присутствии водного раствора хлорной ртути как катализатора):



В производственных условиях поливинилхлорид синтезируется исключительно путем эмульсионной полимеризации.

1. ВОЛОКНО ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Поливинилхлорид получил широкое применение в различных отраслях промышленности, где он может перерабатываться литьем под давлением или другими методами, используемыми в производстве пластических масс для переработки термопластичных полимеров. Применение этого, наиболее доступного полимера, обладающего целым рядом ценных свойств, для производства синтетических волокон значительно затрудняется его ограниченной растворимостью в доступных растворителях. Поливинилхлорид достаточно высокого молекулярного веса, обеспечивающего получение прочных волокон,

не образует концентрированных растворов в ацетоне, сложных и простых эфирах (кроме тетрагидрофурана) и других органических веществах, обычно используемых в качестве растворителей. Поэтому несмотря на заманчивость предложения о формировании волокон из поливинилхлорида, высказанного еще в 1913 г. Клатте (Германия) [1], этот способ в течение длительного времени не получал промышленной реализации.

Впервые волокно из поливинилхлорида было получено в 1930 г. Хубертом (Вольфен, Германия) формированием по мокрому способу из растворов в циклогексаноне в прядильную ванну, содержащую 30% уксусной кислоты [1]. Однако этот способ оказался экономически неприемлемым и не получил практического применения.

В дальнейшем метод производства волокна из поливинилхлорида разрабатывался во Франции, где в 1941 г. было начато опытное производство этого волокна под названием ровиль. Волокно ровиль формировалось по сухому способу из растворов поливинилхлорида в смеси ацетона и сероуглерода. Несмотря на то, что эта композиция растворителей не является приемлемой как вследствие опасности работы (взрывоопасность), так и, особенно, в связи с высокой токсичностью сероуглерода, указанное волокно вырабатывается во Франции в промышленном масштабе.

В последние годы волокно из поливинилхлорида начали вырабатывать в производственных условиях в ФРГ, а также под названием мовиль в Италии.

Технологическая схема производства поливинилхлоридного волокна не отличается от схемы получения карбоцепных волокон других типов. Поливинилхлорид, используемый для формирования волокна, имеет сравнительно высокий молекулярный вес. Степень полимеризации этого полимера составляет от 1000 до 2500, что соответствует значению молекулярного веса от 60 000 до 150 000 [2].

Для получения прядильных растворов используются, в зависимости от применяемого метода формирования волокна, растворители двух типов: а) при формировании волокна по сухому способу — смесь ацетона и сероуглерода; б) при формировании по мокрому способу — тетрагидрофуран.

Формование волокна по сухому способу в виде нити бесконечной длины или штапельного волокна производится во Франции, ФРГ и Италии. По мокрому способу получается штапельное волокно под названием ПЦУ в ФРГ на заводах в Людвигсгафене и Дормагене [2]. Формование поливинилхлоридного волокна по сухому способу осуществляется на машинах, применяемых для получения ацетатного волокна. По мокрому способу волокно формируется в воронках с большой фильерной вытяжкой, по методу формирования, применяемому при получении медно-аммиачного волокна. Следовательно, по аппаратурному оформлению формирование поливинилхлоридного волокна по мокрому способу существенно отличается от процесса формирования других карбоцепных волокон.

Сформованное волокно обладает невысокой прочностью. Путем вытягивания при повышенной температуре на 200—800% и после-

дующей термообработки механические свойства его можно значительно улучшить.

В настоящее время методом формования по сухому способу из поливинилхлорида вырабатывается три типа волокна:

- а) ровиль — нить бесконечной длины;
- б) фибровиль — штапельное волокно, вытянутое на 200—300%;
- в) термовиль — штапельное волокно, вытянутое на 300—400% и затем подвергнутое термообработке в условиях свободной усадки волокна. В результате этой обработки температура размягчения и начальная температура усадки волокна повышается на 25—30°, но одновременно резко снижается прочность и повышается удлинение волокон (табл. 86).

Таблица 86

Сравнительные данные о свойствах поливинилхлоридного штапельного волокна фибровиль и термовиль

Свойства волокон	Фибровиль	Термовиль
Разрывная длина в км:		
в сухом состоянии	24—27	9—12
в мокром	24—27	9—12
Удлинение в %	25—30	150—180
Температура размягчения (температура, при которой начинается усадка волокна) в	70	100—110
Удельный вес	1,39—1,40	1,38

Штапельное волокно ПЦУ, получаемое по мокрому способу, после вытягивания заметно не отличается по свойствам от волокна фибровиль. Особенностью волокна ПЦУ является более низкое удлинение (16—18%) при такой же прочности в сухом и мокром состоянии [3].

Поливинилхлоридное волокно имеет следующие специфические преимущества, определяющие области его применения:

- а) высокая хемостойкость, превышающая хемостойкость большинства типов природных и химических волокон;
- б) негорючесть и невоспламеняемость;
- в) очень низкая теплопроводность;
- г) высокие электроизоляционные свойства;
- д) высокая устойчивость к истиранию.

К недостаткам этого волокна относятся:

- а) низкая термостойкость. Волокно начинает усаживаться при 70—75°, что, естественно, исключает возможность кипячения или крашения изделий из этого волокна при повышенной температуре. Этот недостаток в известной степени устраняется при производстве волокна термовиль. Поэтому при изготовлении изделий из смеси

волокон, например с шерстью, применяют преимущественно поливинилхлоридное волокно этого типа;

- б) низкая светостойкость;
- в) отсутствие набухания в воде и, как следствие, — трудность окрашивания;
- г) трудность переработки волокна вследствие его легкой электризуемости.

Поливинилхлоридное волокно используется для производства разнообразных изделий технического назначения, для которых указанные выше свойства имеют существенное значение. В последнее время это волокно начинают применять и для изготовления определенных изделий широкого потребления, которые не подвергаются кипячению в воде (например, купальные костюмы, пуловеры — в смеси с шерстью и т. д.) [4]. Добавление волокна термовиль к шерсти в количестве 30—50% заметно повышает устойчивость получаемых из этой смеси тканей к истиранию и одновременно улучшает их теплоизоляционные свойства. Прочность таких тканей по сравнению с чистошерстяными заметно не изменяется [5]. Интересно отметить, что благодаря наличию трибоэлектрического эффекта белье из поливинилхлоридного волокна, так же как и из ряда других синтетических волокон, в частности из волокна хлорин (хлорированный поливинилхлорид), в последнее время применяется при лечении ревматизма [6]. Несмотря на указанные ценные свойства поливинилхлоридных волокон, производство их, по-видимому, не получит в дальнейшем значительного развития. Применяемый в большинстве случаев метод формования этих волокон из смеси ацетона и сероуглерода является, как уже указывалось выше, неприемлемым и, безусловно, неперспективным. По ряду показателей это волокно значительно уступает карбоцепным волокнам других типов (в частности, волокну из полимеров или сополимеров акрилонитрила). Однако для изготовления определенных изделий, для которых требуется высокая хемостойкость, негорючесть, а также для производства дешевых изделий широкого потребления это волокно будет, по-видимому, применяться и в дальнейшем.

2. ВОЛОКНА ИЗ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ИЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА

Несмотря на то, что поливинилхлорид является в настоящее время наиболее доступным из всех типов карбоцепных полимеров, растворимость его только в ограниченном числе растворителей и связанные с этим затруднения в процессе формования обусловили многочисленные попытки получения волокон из полимеров, обладающих в основном теми же свойствами, что и поливинилхлорид, но, в отличие от этого полимера, растворимых в доступных растворителях. Решение этой задачи возможно двумя путями:

- а) получением волокон из хлорированного поливинилхлорида;
- б) получением волокон из сополимеров винилхлорида.

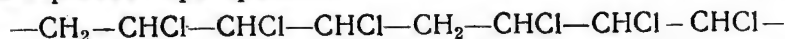
Получение волокна из хлорированного поливинилхлорида (хлорин, ПЦ)

Из различных методов модификации свойств поливинилхлорида с целью повышения его растворимости практическое применение получил метод дополнительного хлорирования поливинилхлорида. При увеличении содержания хлора в макромолекуле поливинилхлорида в результате его хлорирования растворимость полимера в ацетоне значительно повышается. При содержании хлора в хлорированном поливинилхлориде до 64—65 % продукт полностью растворяется в ацетоне, образуя стабильные вязкие концентрированные растворы. При дальнейшем увеличении содержания хлора растворимость в ацетоне снижается, и продукты, содержащие 72—73 % хлора, т. е. примерно соответствующие по содержанию хлора поливинилиденхлориду, уже нерастворимы в ацетоне.

На растворимость хлорированного поливинилхлорида в ацетоне влияет не только процентное содержание хлора, но и равномерность его распределения в макромолекулах полимера. Многочисленные попытки хлорирования поливинилхлорида в водной суспензии, в которой поливинилхлорид не набухает, не привели к положительным результатам. Получающийся при этом продукт, содержащий 64—65 % хлора, не растворяется в ацетоне, что объясняется неравномерностью хлорирования в таких условиях. Сравнительно равномерное распределение хлора в молекуле полимера имеет место только при хлорировании в растворе. Поэтому дополнительное хлорирование поливинилхлорида с целью получения полимера, растворимого в ацетоне, всегда проводят в растворе. В качестве растворителей применяют реагенты, полностью растворяющие как поливинилхлорид, так и продукты его хлорирования, и практически не взаимодействующие с хлором. Наиболее приемлемыми реагентами, удовлетворяющими указанным требованиям, являются тетрахлорэтан и хлорбензол. Хлорирование проводится в течение 24—40 час. при температуре 80—120°. Для удаления HCl, выделяющегося в процессе реакции, через раствор продувают азот. При проведении реакции хлорирования в растворе поливинилхлорида в тетрахлорэтано, как это осуществляется в ГДР, по окончании процесса хлорирования раствор охлаждают до $-10 \div -20^\circ$ и затем высаживают полимер из раствора добавлением метанола. Высаженный полимер отфильтровывают и сушат во вращающемся барабане в вакууме в течение 24 час. при 70° [3].

При хлорировании поливинилхлорида в растворе его в хлорбензоле процесс осуществляется быстрее — в течение 7—9 час. По окончании хлорирования раствор перхлорвинила в хлорбензоле выдавливают в горячую воду. Хлорбензол отгоняется с водой в виде азеотропной смеси, кипящей при 92° . Перхлорвинил, выделяемый при высаживании его из раствора в органический разбавитель, содержит меньше низкомолекулярных фракций полимера и других примесей, растворимых в органических реагентах, чем полимер, высаженный в воду.

Характер реакций, протекающих при дополнительном хлорировании поливинилхлорида, не вполне выяснен. По-видимому, в первую очередь происходит замещение на хлор водорода в группе CH_2 , находящейся в α -положении к группе CHCl . Одна из возможных схем строения перхлорвинила:



Полная и неограниченная растворимость дополнительно хлорированного поливинилхлорида в ацетоне и в других доступных растворителях и обусловила целесообразность использования этого полимера вместо поливинилхлорида для производства синтетических волокон. Однако данный метод не получил широкого распространения. В настоящее время волокно из перхлорвинила, содержащего 63—65 % хлора, вырабатывается в сравнительно небольших количествах на заводе в Вольфене (ГДР) — волокно ПЦ, и в Советском Союзе — волокно хлорин.

Перхлорвинил производится обычно на заводах, вырабатывающих поливинилхлорид, и на завод синтетического волокна поступает уже высушенный хлорированный поливинилхлорид. Этот полимер используется для производства как нити, так и штапельного волокна. К хлорированному поливинилхлориду, используемому для производства волокна, предъявляются следующие требования: содержание хлора 63,0—65,0 %, зольность 0,03—0,08 %, содержание Fe минимальное (не выше 0,01 %), удельная вязкость 0,2 %-ного раствора полимера в циклогексаноне 0,20, что соответствует значению степени полимеризации 900—1000.

Б. Э. Геллером [7] было проведено исследование влияния степени полимеризации хлорина на свойства получаемого волокна. Согласно приводимым этим автором данным, при повышении степени полимеризации полимера с 420 до 1150 прочность волокна, получаемого в одних и тех же условиях, увеличивается в 1,8 раза, а число двойных изгибов, выдерживаемых волокном, — более чем в 13 раз.

Технологический процесс производства волокна хлорин достаточно прост и не отличается от процесса получения карбоцепных волокон других типов.

Для получения прядильного раствора хлорин растворяют при нормальной температуре в сухом ацетоне. Наличие небольшого количества воды (0,8—1 %) снижает растворимость полимера в ацетоне. Поэтому тщательное высушивание полимера и обезвоживание ацетона является необходимым условием для получения концентрированного прядильного раствора. Для формования волокна применяют 25—34 %-ный раствор хлорина в ацетоне. Раствор подготавливается к формованию так же, как и при получении ацетатного волокна. На свойства получаемого прядильного раствора значительное влияние оказывает содержание в нем железа. В присутствии металлического железа или солей железа раствор хлорированного поливинилхлорида в ацетоне быстро коагулирует, превращаясь в нерастворимый гель. Механизм этого своеобразного процесса не выяснен. Для устра-

нения указанного явления необходимо исключить возможность соприкосновения прядильного раствора с аппаратурой и деталями, изготовленными из стали.

Полученный концентрированный прядильный раствор подвергается трехкратной фильтрации, отстаивается для удаления пузырьков воздуха и поступает на прядильную машину. Формование волокна хлорин может осуществляться как по мокрому, так и по сухому способу. Соответственно различается состав прядильного раствора. Для формования по мокрому способу применяют раствор с вязкостью 50—100 сек., а концентрация полимера в растворе составляет 25—30 %. При формовании по сухому способу вязкость повышают до 300—500 сек. и концентрацию полимера в растворе — до 32—34 %.

До настоящего времени формование волокна хлорин осуществляется по мокрому способу. В качестве прядильной ванны применяется разбавленный раствор ацетона в воде. При формовании волокна по мокрому способу основное количество ацетона регенерируется из прядильной ванны ректификацией отработанной водно-ацетоновой смеси. Чем выше концентрация ацетона в отработанной ванне, тем меньше объем ванны, поступающей на ректификацию, и тем меньше расход пара при ректификации. Однако при повышении концентрации ацетона в ванне увеличивается количество ацетона, остающегося на выходящем из ванны волокне, и повышаются потери ацетона в результате испарения с поверхности ванны.

Максимально допустимое содержание ацетона в прядильной ванне различно при формовании шелка и штапельного волокна. При формовании шелка концентрация ацетона в прядильной ванне 3,5—4 %. Более высокая концентрация может привести к повышенному набуханию волокна и ухудшению его качества. При формовании штапельного волокна концентрация ацетона в прядильной ванне может быть увеличена до 8—10 %. Во избежание большого испарения ацетона из ванны формование волокна хлорин по мокрому способу проводится при 20°.

По аппаратурному оформлению формование волокна хлорин по мокрому способу отличается от формования других химических волокон. Путь нити в ванне достигает 250 см, поэтому формование проводится не в горизонтальной ванне, а в вертикально установленной отдельно для каждого прядильного места стеклянной трубке высотой 2—2,5 м (рис. 149). В трубку поступают снизу струйки прядильного раствора, вытекающие из фильеры, а также разбавленный раствор ацетона в воде. Температура прядильной ванны 20°. Как показали опыты, проведенные во ВНИИВе, при повышении температуры формования свыше 28° снижается как прочность, так и удлинение волокна.

Выходящая из трубки через воронку нить принимается на верхний прядильный диск, затем вытягивается между верхним и нижним прядильными дисками на 130—150 %, проходит над диском, вращающимся в ванночке с эмульсией, применяемой для замасливания волокна, и наматывается на бобину. Волокно на бобине

содержит 4% ацетона и 30% воды (от веса сухого волокна). Бобина с шелком выдерживается в цехе в течение 24 час. для удаления ацетона (остается 0,2% ацетона от веса волокна) и затем сушится при постепенно повышающейся в различных зонах сушиллки температуре (от 35 до 60°) в течение 30—40 час. В процессе сушки происходит частичная терморелаксация волокна.

Высушенное волокно крутится с одновременным замасливанием и затем перематывается на шпули крестовой намотки. Для препарации волокна применяются гидрофильные вещества, нанесение которых на нить уменьшает ее электризуемость. В качестве таких реагентов рекомендуются глицерин, поливиниловый спирт и другие вещества, содержащие ОН- или СООН-группы.

Вытекающая из трубки отработанная прядильная ванна, содержащая 4—10% ацетона, поступает на ректификацию или используется после разбавления для промывки свежеформованного штапельного волокна, выходящего из прядильной ванны.

Скорость формования шелка хлорин по мокрому способу не превышает 30—40 м/мин.

Так же как и другие синтетические карбоцепные волокна, сформованное волокно хлорин может дополнительно вытягиваться на 150—300%. Вытягивание проводится в одну стадию (шелк) или в несколько стадий (штапельное волокно).

Штапельное волокно хлорин получают по мокрому способу, применяя технологическую схему, аналогичную описанной выше. Основные отличия процесса получения штапельного волокна заключаются в следующем:

1. Концентрация ацетона в отработанной прядильной ванне повышается до 8—10%.
2. Выходящее из прядильной ванны волокно обрабатывают

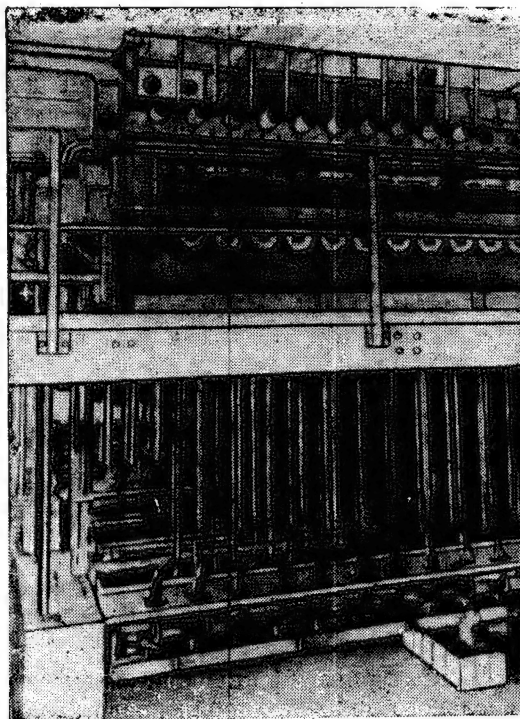


Рис. 149. Прядильная машина для формования шелка хлорин по мокрому способу

1—2%-ным водным раствором ацетона для удаления основного количества растворителя, удержанного волокном.

3. Температура прядильной ванны (вода) 13—15°. При повышении температуры волокно коагулирует менее равномерно.

4. Вытягивание сформованного волокна на 300% производится не в одну, а в три стадии.

Для формования штапельного волокна применяют фильеры с 2000—3000 отверстий. Скорость формования штапельного волокна 15—20 м/мин (на прядильной машине).

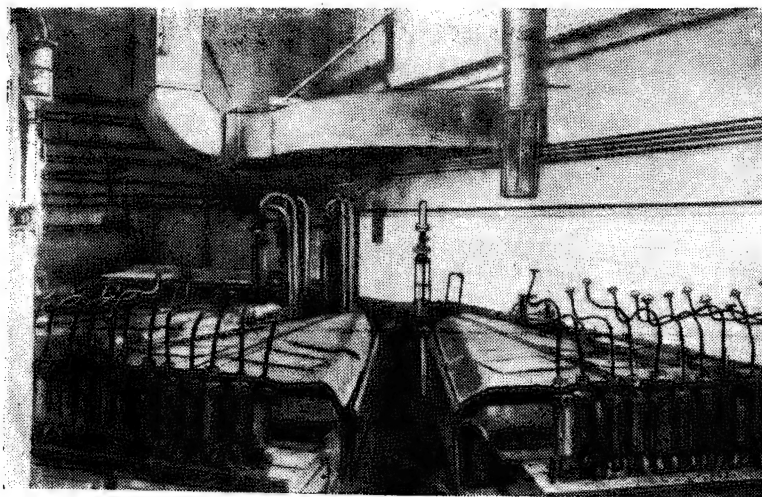


Рис. 150. Прядильная машина для формования штапельного волокна хлорин по мокрому способу

Аппаратурное оформление процесса формования и отделки штапельного волокна хлорин представляет значительный интерес.

Конструкция машины для формования штапельного волокна хлорин существенно отличается от конструкции машин, применяемых для формования по мокрому способу химических волокон других типов. На машине (рис. 150) имеется 6—8 радиально расположенных секций. В каждой секции установлено 13 фильер. Следовательно, при применении фильер на 2500 отверстий из секций выходит жгут, содержащий 30—32 тыс. элементарных волокон. Жгуты, выходящие из отдельных секций, соединяются в общий жгут, содержащий около 200—250 тыс. элементарных волокон. При такой конструкции прядильной машины длина пути нити в ванне для волокон, выходящих из каждой фильеры, одинакова. Обслуживание машины несложно. Каждая секция капселирована во избежание испарения ацетона и имеет местный отсос. На фильеру подается 40 л/час прядильной воды, для того чтобы концентрация ацетона в воде, вытекающей из машины, составляла $9 \pm 1\%$. Использование

этой машины для формования штапельного волокна других типов может в ряде случаев представлять практический интерес.

Общий жгут, собранный из отдельных секций машины, поступает на отделку.

Волокно подвергают трем последовательным промывкам при 20—25°. После выхода из каждой промывной ванны волокно вытягивается между парой вальцов на 25—30 %. Вода циркулирует по принципу противотока. Вытекающая из первой промывной ванны вода содержит 0,3 % ацетона и используется в качестве прядильной ванны. Четвертая (последняя) промывка проводится теплой водой (50°) для удаления следов ацетона. Затем волокно мылится, отжимается, гофрируется (путем механического смятия жгутов), режется и сушится. В первой зоне сушиллки, так же как и при сушке шелка, температура 35—40°, во второй зоне, куда поступает волокно, из которого полностью удален ацетон, температура повышается до 60—70°.

Формование волокна хлорин по сухому способу имеет ряд преимуществ по сравнению с формованием по мокрому способу: значительно повышается скорость формования (в 5—8 раз) и устраняется операция сушки волокна.

Однако до настоящего времени сухой способ формования волокна хлорин, обладающего такими же показателями, как и волокно хлорин, получаемое по мокрому способу, не разработан.

Волокно хлорин, получаемое по мокрому способу, характеризуется следующими показателями:

1. Разрывная длина вытянутого волокна в сухом состоянии 15—25 км, разрывное удлинение 20—40 %.

2. Волокно гидрофобно и при нормальной влажности воздуха поглощает не более 0,1—0,15 % влаги; поэтому в мокром состоянии прочность и удлинение волокна не меняются.

3. Волокно устойчиво к действию большинства химических реагентов (в частности, разбавленных и концентрированных кислот и щелочей), а также к действию микроорганизмов. По хемостойкости волокно хлорин превосходит все химические волокна (кроме волокон из фторполимеров).

4. Волокно недостаточно термостойко — при 90—100° оно начинает деформироваться.

5. Волокно недостаточно устойчиво к фотохимическим воздействиям. При действии солнечных лучей и других атмосферных воздействиях прочность и удлинение волокна постепенно понижаются. Одновременно происходит изменение химического состава полимера — отщепляется некоторое количество HCl, и в макромолекуле полимера появляются двойные связи. Для повышения светостойкости волокна хлорин необходимо, по возможности, удалить из исходного полимера низкомолекулярные фракции и ввести в волокно небольшие количества стабилизаторов. К таким стабилизаторам относятся: дитиогликоль, тиогликоль, диэтилдиксантогенат и ряд других веществ, имеющих аналогичное строение. Введение этих

реагентов в количестве 0,5—1% от веса волокна повышает его светостойкость в 2—4 раза.

Более подробно свойства волокна хлорин, в частности упругое и высокоэластическое удлинение, устойчивость к многократным деформациям, усталостная прочность, интенсивность старения и т. д., до настоящего времени не исследованы.

Описанные выше свойства волокна хлорин определяют области его применения. Это волокно наиболее целесообразно использовать в первую очередь для изготовления разнообразных изделий, для которых требуется высокая устойчивость к действию различных агрессивных химических реагентов (фильтровальные ткани, спецодежда, прокладки и т. д.). Эти изделия могут использоваться при сравнительно невысоких температурах (не выше 60—75°). Волокно хлорин с успехом может быть использовано и для изготовления негниющих сетей и снастей. В последнее время это волокно, учитывая его высокую устойчивость к истиранию, стали применять для изготовления разнообразных ковровых изделий, а также для изготовления нижнего белья. В связи с тем, что стоимость волокна хлорин сравнительно невысока, можно считать, что его применение для этих целей достаточно целесообразно и обосновано.

Для того, чтобы определить направления дальнейшего развития производства и применения волокна хлорин, необходимо провести детальный технико-экономический анализ преимуществ и недостатков метода производства и использования волокна хлорин по сравнению с поливинилхлоридным волокном типа ровиль, с учетом сырьевых ресурсов и конкретных условий производства этих волокон в нашей стране.

Свойства волокон двух этих типов примерно одинаковы. Известным преимуществом волокон типа ровиль является большая их устойчивость к действию органических растворителей. Получение исходного полимера для производства волокна ровиль проще, но технологический процесс сложнее, чем для производства волокна хлорин. Целесообразность производства поливинилхлоридного волокна того или иного типа определяется сырьевой базой для получения тетрагидрофурана, его стоимостью, удельным расходом и условиями регенерации при производстве волокна, с одной стороны, и условиями осуществления и стоимостью процесса дополнительного хлорирования поливинилхлорида, с другой стороны. Необходимо также учесть дополнительный расход хлора при получении хлорированного поливинилхлорида. Только после получения этих данных можно будет сделать достаточно обоснованные выводы о сравнительной эффективности производства указанных типов синтетических волокон.

Получение волокон из сополимеров винилхлорида

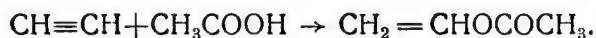
Из многочисленных сополимеров винилхлорида, синтезированных в последние годы, практическое применение для производства волокон получили следующие продукты:

- а) сополимер винилхлорида с винилацетатом;
- б) сополимер винилхлорида с акрилонитрилом *;
- в) сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом.

Первые два сополимера при определенном соотношении мономеров растворяются в ацетоне, образуя вязкий концентрированный раствор. Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом не растворим ни в ацетоне, ни в других органических доступных растворителях.

Волокно из сополимера винилхлорида и винилацетата. Это волокно является одним из первых синтетических волокон, получивших промышленное применение. Производство волокна из сополимеров винилхлорида и винилацетата под названием виньон было начато в 1939 г. В 1945—1948 гг. производство этого волокна достигло 2000 т в год. При появлении новых типов карбоцепных волокон, значительно превосходящих волокно виньон по ряду показателей, дальнейшее развитие его производства оказалось нецелесообразным. В настоящее время количество вырабатываемого волокна виньон заметно уменьшилось.

Винилацетат, применяемый для совместной полимеризации с винилхлоридом, получается взаимодействием ацетилена с уксусной кислотой:



Так как уксусная кислота, являющаяся основным (по весу) исходным веществом для получения винилацетата, менее доступна, чем хлор или хлористый водород, применяемые для получения винилхлорида, то сырьевая база для производства винилацетата более ограничена. Поэтому при получении сополимера винилхлорида с винилацетатом необходимо подбирать соотношение мономеров таким образом, чтобы обеспечить образование полимера, полностью растворимого в ацетоне, при минимальном содержании винилацетата в продукте совместной полимеризации. Для получения растворимого продукта достаточно наличия в макромолекуле сополимера 15—20% винилацетата. Сополимер такого состава (85% винилхлорида и 15% винилацетата) и применяется для получения волокна виньон. Сополимер винилхлорида и винилацетата получается совместной полимеризацией указанных мономеров в эмульсии. При производстве синтетического волокна этот сополимер может получаться и путем сополимеризации в растворе. В качестве реагента, в котором растворяются как мономеры, так и получаемый полимер, обычно применяется ацетон.

По окончании полимеризации получается прядильный раствор сополимера в ацетоне. В большинстве случаев рекомендуется выделять полимер из раствора в условиях, при которых низкомолекулярные фракции полимера из раствора не высаживаются. При

* Условия получения и свойства волокон из сополимера винилхлорида и акрилонитрила (волокно дайнея или виньон Н) описаны выше (см. стр. 690).

таким фракционным осаждением происходит отделение полимера от низкомолекулярных фракций, что приводит к повышению механических свойств получаемого волокна.

Молекулярный вес сополимера, используемого для получения волокна виньон, сравнительно невысок и составляет 15 000—20 000. Содержание хлора в сополимере около 50 %.

Технологическая схема получения волокна из сополимера винилхлорида и винилацетата не отличается от схемы получения других карбоцепных волокон. Это волокно в большинстве случаев формируется из ацетоновых растворов сополимера по сухому способу при скорости формования 150—200 м/мин. Можно осуществить формование этого волокна и по мокрому способу. Сформованное волокно вытягивается на 200—300 %. Свойства волокна из сополимера винилхлорида и винилацетата в основном совпадают со свойствами других волокон, получаемых из полимеров и сополимеров поливинилхлорида.

Особенностями этого волокна по сравнению с другими поливинилхлоридными волокнами являются:

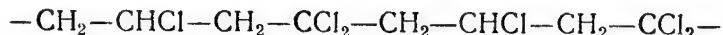
а) несколько меньшая устойчивость к кислотам и щелочам, при действии которых происходит постепенное омыление ацетильных групп в молекуле винилацетата;

б) более низкая термостойкость; при 60—70° начинается частичное размягчение волокна;

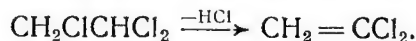
в) меньшая устойчивость к органическим растворителям.

Пониженная термостойкость — основной недостаток этого волокна, значительно ограничивающий области его применения. Естественно, что использование других карбоцепных волокон, не уступающих ни по одному показателю волокну виньон, но обладающих на 30—60° более высокой температурой размягчения, значительно более целесообразно.

Волокно из сополимера винилиденхлорида и винилхлорида. Сополимер винилхлорида и винилиденхлорида имеет следующий состав:



Винилиденхлорид получается дегидрохлорированием — отщеплением хлористого водорода от трихлорэтана:



Этот процесс обычно осуществляется нагреванием трихлорэтана с известью при 70—80°. Трихлорэтан получается хлорированием этилена, так же как и дихлорэтан, используемый для получения винилхлорида. Следовательно, сырьевая база для получения винилиденхлорида и винилхлорида одна и та же.

Основным преимуществом поливинилиденхлорида или продукта совместной полимеризации винилиденхлорида с винилхлоридом по сравнению с поливинилхлоридом является более высокая термостойкость, а также большая текучесть при повышенной температуре, что облегчает формование из него волокна.

Производство волокна из сополимера винилиденхлорида было начато в 1940 г. Из сополимеров винилиденхлорида практическое применение для производства волокон получил только сополимер его с винилхлоридом *. Волокна, получаемые из полимеров и сополимеров винилиденхлорида, носят название сарана. В СССР волокно такого состава называется совиден.

Поливинилиденхлорид и сополимер винилхлорида и винилиденхлорида при различном содержании винилхлорида в сополимере (сополимер, применяемый для производства волокна, содержит от 10 до 60% винилхлорида) не растворяются в органических растворителях. До настоящего времени для этих полимеров не найдены растворители, в которых можно было бы получить вязкие концентрированные растворы. Даже тетрагидрофуран, хорошо растворяющий поливинилхлорид, не растворяет полимеров типа сарана. Поэтому получение волокна из этих полимеров методом формования из растворов не представляется возможным. Так как этот сополимер, как и все другие карбоцепные молекулярные соединения, не плавится без разложения, то формование волокон из полимеров и сополимеров винилиденхлорида из расплава также не может быть осуществлено.

Формование волокон из этих полимеров возможно только при применении особого метода формования — продавливания через отверстия фильеры под высоким давлением размягченной термопластичной массы.

Для продавливания высоковязкой массы даже при высоком давлении необходимо применять фильеры с большим диаметром отверстий (0,5—0,7 мм), чем при формовании из раствора и даже из расплава.

Минимальный диаметр волокна сарана, получаемого формованием нити из размягченного полимера, составляет 0,05 мм (№ 30—90). Поэтому при формовании получают моноволокно или пучок моноволокон.

Схема технологического процесса получения волокна типа сарана и аппаратное оформление этого процесса существенно отличается от схемы получения карбоцепных волокон других типов.

Полимеры и сополимеры винилиденхлорида легко кристаллизуются. Так как вытягивание и ориентация макромолекул в закристаллизованном полимере представляют большие затруднения, а в ряде случаев вообще не могут быть осуществлены, то свежеформованное волокно должно быть обязательно охлаждено («закалено») с целью значительного замедления процесса кристаллизации и сохранения волокна в течение более или менее длительного времени в неравновесном, переохлажденном, аморфном состоянии.

Технологический процесс получения волокон типа сарана включает следующие операции:

а) формование волокна;

* О получении волокна из сополимера винилиденхлорида и акрилонитрила см. стр. 692.

- б) «закалка» волокна;
- в) вытягивание волокна при нормальной температуре;
- г) перемотка.

Формование волокна из размягченного полимера осуществляют на литьевых машинах, аналогичных по конструкции и принципу работы машинам, применяемым в промышленности пластических масс для переработки термопластичных материалов и изготовления из них лент, труб, стержней и тому подобных изделий. Сущность этого метода заключается в выдавливании материала, переходящего при повышенной температуре в пластическое состояние, через профилированное отверстие — мундштук или отверстие фильеры, при давлении, достигающем $150\text{—}250\text{ кг/см}^2$. Такое давление создается обычно при помощи шнека, подающего нагретую вязкую массу к фильере. Применение прядильного насосика, обеспечивающего точную дозировку количества массы, поступающей в фильеру в единицу времени, при этом способе пока не представляется возможным. Поэтому равномерность получаемого волокна по сечению при таком способе формования значительно ниже, чем при формовании из раствора или из расплава.

Для формования применяют полимер с молекулярным весом $25\,000\text{—}30\,000$ [8]. Перед подачей измельченного полимера в машину для формования волокна его в большинстве случаев подвергают предварительному вальцеванию для равномерного перемешивания со стабилизатором, который обычно прибавляют к полимеру. В качестве стабилизатора для повышения термостойкости полимера и уменьшения скорости его разложения при повышенных температурах применяют феноксипропиленоксид ($1\text{—}2\%$ от веса полимера) или дифенилдиэтиловый эфир ($5\text{—}7\%$ от веса полимера), играющий одновременно роль пластификатора. Эти реагенты, а также другие вещества аналогичного строения, применяемые в качестве стабилизаторов, связывают хлористый водород, выделяющийся при частичном разложении полимера при повышенных температурах, и тем самым препятствуют дальнейшему автокаталитическому протеканию этой реакции. После вальцевания масса поступает в шнек и затем подается в фильеру. Шнек обогревают до $130\text{—}170^\circ$ паром или жидким теплоносителем (ВОТ). Для уменьшения возможности термического разложения полимера время пребывания его в литьевой машине сводят к минимуму путем уменьшения объема массы, находящейся в шнеке. Расстояние от шнека до фильеры $50\text{—}60\text{ см}$. Так как некоторые металлы, особенно железо, медь и цинк, каталитически ускоряют термический распад полимеров типа сарана, то литьевая машина и ее отдельные детали не должны содержать этих металлов. Машина изготавливается из коррозионноустойчивых материалов (желательно, из сплавов никеля).

В последнее время при формовании волокна типа сарана начинают применять фильеры не с одним отверстием, как это обычно имеет место при производстве моноволокна, а с $15\text{—}18$ отверстиями [8]. Применение групповых фильер даст возможность значи-

тельно повысить производительность литевой машины, однако диаметр получаемого волокна при этом заметно не уменьшается.

Свежесформованное волокно пропускается в охлаждающую ванну ($0 \div 10^\circ$), где подвергается «закалке». Скорость кристаллизации полимеров и сополимеров винилиденхлорида сильно зависит от температуры. Так, например, по данным Джека и Хорсблея [8], детально исследовавших технологический процесс получения волокна сарана, кристаллизация свежесформованного волокна, полученного из сополимера, содержащего 90% винилиденхлорида и 10% винилхлорида, начинается при 100° — через несколько секунд, при 20° — через несколько минут, при 0° — через 24 часа.

Условия охлаждения свежесформованного волокна, а также равномерность осуществления этого процесса оказывают большое влияние на последующий процесс вытягивания и свойства получаемого волокна. Чем выше температура охлаждающей ванны, тем меньше удлинение вытянутого волокна, получаемого из одного и того же полимера (табл. 87) [8].

Таблица 87

Влияние температуры охлаждающей ванны
на свойства волокна

Температура охлаждающей ванны в $^\circ$	Разрывная длина волокна в км	Удлинение в %
1	14,4	24,0
5	13,0	23,0
10	14,3	20,0
15	13,5	17,0

Примечание. Температура при последующем процессе вытягивания 15° . Степень вытягивания 400%.

Время, требующееся для полного охлаждения волокна при его закалке, зависит от диаметра получаемого волокна и составляет от 1 до 10 сек. [8]. Следовательно, при скорости приема нити, выдавливаемой из литевой машины, около 10 м/мин путь, который должно пройти волокно в охлаждающей ванне, составляет от 0,15 до 1,5 м.

Существенное влияние на структуру и свойства получаемого волокна, по данным тех же исследователей, оказывает расстояние между фильерой и ванной, в которую поступает волокно для закалки. Чем больше это расстояние, тем меньше величина ориентационной оболочки, тем равномернее осуществляется процесс вытягивания и тем выше механические свойства получаемого волокна (табл. 88).

Вытягивание охлажденного волокна после выхода его из ванны для закалки проводится при $10\text{--}20^\circ$. Чем выше температура вытягивания, тем меньше нагрузка, которая должна быть приложена

к волокну для осуществления одной и той же вытяжки. Волокно сарана вытягивается обычно на 400%.

Таблица 88

Влияние расстояния между фильерой и охлаждающей ванной на свойства волокна

Расстояние между фильерой и ванной для охлаждения волокна в м	Разрывная длина волокна в км	Удлинение в %
0,1	11,25	22
0,3	15,3	30
0,5	16,2	34

Так же как и при вытягивании химических волокон других типов, с увеличением степени вытягивания до определенного предела закономерно повышается прочность волокна и снижается его удлинение. При дальнейшем увеличении степени вытягивания прочность не повышается.

Данные о влиянии степени вытягивания на изменение свойств волокна сарана приведены в табл. 89.

Таблица 89

Влияние степени вытягивания волокна сарана на изменение его прочности и удлинения [8]

Степень вытягивания	Разрывная длина волокна в км	Удлинение в %
300	12,7	43
350	15,0	32
400	16,8	27
450	17,2	24
500	17,2	22

Примечание. Состав полимера: 90% винил-иденхлорида, 10% винилхлорида. Температура ванны при закалке 10°. Температура при вытягивании 15°.

Как видно из этих данных, повышение степени вытягивания волокна свыше 400% не дает значительного дополнительного повышения прочности волокна.

Существенное влияние на свойства получаемого волокна, при одинаковой степени вытягивания, оказывает температура, при которой осуществляется этот процесс (табл. 90).

Как видно из данных таблицы, оптимальная температура, при которой целесообразно осуществлять вытягивание волокна, состав-

ляет 10—20°. Влияние температуры, при которой проводится процесс так называемого холодного вытягивания синтетических волокон разных типов, на свойства волокна обычно не учитывается при разработке оптимальных условий их вытягивания. Возможно, что зависимость, приведенная в табл. 90, характерна для процесса вытягивания не только волокна сарана, но и других карбоцепных волокон.

Таблица 90

Влияние температуры вытягивания
на свойства получаемого волокна [8]

Температура при вытягивании в °	Разрывная длина волокна в км	Удлинение в %
10	14,4	22
20	16,2	25
30	14,4	29
38	10,8	45

Примечание. Степень вытягивания волокна
350%.

Вытянутое моноволокно наматывается на бобину, в случае необходимости сушится и направляется на переработку. Процессы формирования волокна: закалка, вытягивание и перемотка — проводятся на одном агрегате.

Волокно типа сарана имеет очень низкую гигроскопичность (при относительной влажности воздуха 65% сорбирует менее 0,1% влаги) и более высокую термостойкость, чем поливинилхлоридное волокно. При кипячении в воде это волокно не усаживается. Волокно сарана так же устойчиво к действию различных химических реагентов, как и другие волокна, получаемые на основе поливинилхлорида (типа ровиль и хлорин). Возможность получения из этого полимера пока только моноволокна ограничивает области его применения. В настоящее время волокно из сополимера винилхлорида и винилиденхлорида используется только для изготовления декоративных и обивочных тканей. Существенный интерес представляет использование этого волокна для изготовления рыболовных сетей и снастей, а также спецодежды. Дальнейшее расширение областей его применения связано с возможностью получения нити, состоящей из большого числа тонких элементарных волокон.

Принцип формирования волокна из размягченного термопластичного полимера может быть использован и при получении синтетических волокон других типов. Основным преимуществом этого способа является простота технологического процесса по сравнению с формированием волокон из раствора и более простое и дешевое аппаратное оформление процесса по сравнению с получением волокон из расплава. Недостаток способа — невозможность пока

получать филаментарное волокно высокого элементарного номера, что значительно снижает качество получаемого волокна и ограничивает области его применения. Если это затруднение удастся в дальнейшем преодолеть, метод формирования нити из размягченного термопластичного полимера сможет получить значительно более широкое применение, чем в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Rein, Zeitsch. ges. Textilind., 56, № 13, 812 (1954).
 2. P. Koch, Mod. Text. Mag., 33, № 8, 45 (1955).
 3. H. Rein, F. Davidshofer, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 588.
 4. H. Ulrich, Mell. Textilber., 37, 185 (1956).
 5. I. Alibert, Reyon, Zellwolle, № 12, 842 (1955).
 6. I. Alibert, G. Valth, Reyon, Zellwolle, № 1, 29 (1956).
 7. Б. Э. Геллер, «Текстильная промышленность», № 11, 14 (1956); ЖОХ, 24, 1058 (1951).
 8. I. Jack, R. Horsbley, J. Appl. Ch., 4, № 4, 178 (1954).
-

Глава XXIII

ДРУГИЕ ТИПЫ КАРБОЦЕПНЫХ ВОЛОКОН

1. ВОЛОКНО ИЗ ПОЛИСТИРОЛА

Карбоцепное волокно этого типа, так же как и волокно сарана, получается продавливанием через отверстие фильеры размягченного полимера. Полистирольное волокно может быть сформовано и из раствора (полистирол растворим, например, в бензоле), однако этот способ не получил практического применения.

До последнего времени полистирольное волокно, обладающее очень низкой гигроскопичностью (поглощение влаги ниже 0,1%), невысокой термостойкостью (температура размягчения 80—90°) и прочностью, не представляло значительного интереса. Применение полистирольного волокна являлось целесообразным только для целей электроизоляции. В ближайшие годы это положение, по-видимому, резко изменится в связи с синтезом полистирола стереорегулярной структуры (так называемые изотактические полимеры, см. стр. 721) и, соответственно, со значительно более высокими механическими свойствами.

2. ВОЛОКНА ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

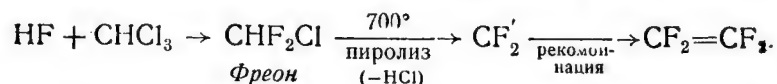
Полимеры α -олефинов, содержащие в молекуле мономера фтор, получили значительное практическое применение в самые последние годы. Наиболее широко в промышленности пластических масс используется для изготовления разнообразных изделий (трубы, прокладки, детали и т. д.) полигетрафторэтилен — так называемый тефлон. Отличительная особенность этого полимера, так же как и других фторсодержащих полимеров, — исключительно высокая стойкость к действию почти всех химических реагентов, а также высокая термическая стойкость. В отношении химической стойкости фторсодержащие полимеры превосходят все известные классы природных и синтетических высокомолекулярных соединений*. Естественно, что использование этих полимеров для производства син-

* Более подробно об условиях получения и свойствах различных фторсодержащих полимеров см. [1, 2].

тетических волокон, обладающих новыми ценными свойствами, представляет значительный интерес.

Производство волокон из фторсодержащих полимеров находится лишь в начальной стадии развития. В настоящее время вырабатываются в опытно-производственных или в опытных условиях волокно тефлон, получаемое из политетрафторэтилена, и волокно фторлон — из фторсодержащих сополимеров.

Тетрафторэтилен получается по следующей схеме:



Исходными продуктами для получения тетрафторэтилена являются HF и хлороформ. Образующийся в качестве промежуточного продукта фреон при высокой температуре в результате пиролиза распадается на радикалы CF_2' , при рекомбинации которых и получается C_2F_4 .

Первые данные о свойствах этого волокна опубликованы в литературе в 1954—1955 гг.

Полимер, используемый для получения волокна тефлон, имеет состав: $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

Политетрафторэтилен нерастворим ни в одном из известных растворителей, а также не может быть расплавлен или переведен в размягченное состояние без разложения. Следовательно, ни один из методов, обычно используемых при формировании волокон (из раствора, из расплава и даже продавливанием размягченного полимера), не может быть применен для получения волокна тефлон. Повидимому, при производстве синтетического волокна этого типа используется принципиально новый способ формирования — из суспензии или дисперсии полимеров, образующихся в процессе эмульсионной полимеризации. В литературе отсутствуют какие-либо данные об условиях получения этого волокна.

Волокно тефлон характеризуется следующими показателями:

1. Удельный вес волокна 2,3, т. е., так же как и других волокон, получаемых из фторсодержащих полимеров, значительно выше, чем всех других известных природных и химических волокон. Это недостаток волокна тефлон.

2. Прочность волокна сравнительно невелика. Разрывная длина составляет 15—16 км. Однако ввиду значительно большего удельного веса этого волокна характеристика прочности по значению разрывной длины недостаточно показательна и неправильна при сопоставлении (по прочности) этого волокна с другими, имеющими значительно меньший удельный вес (например, с полиамидными). Более целесообразно характеризовать удельную прочность или разрывное напряжение волокна в кг/мм^2 . Если разрывная длина волокна тефлон в 3—4 раза ниже, чем полиамидного волокна, то удельная прочность, составляющая около 35 кг/мм^2 , всего в 2 раза ниже, чем у полиамидных волокон. Удлинение волокна 13—15 %.

3. Гигроскопичность волокна тефлон ничтожна. При относительной влажности 65 % оно поглощает меньше 0,01 % влаги. Следовательно, прочность и удлинение волокна в мокром состоянии не изменяются. Это волокно наиболее гидрофобно из всех химических волокон.

4. Волокно тефлон может выдерживать нагрев до 250° без химического разложения и без необратимого изменения прочности (при последующем определении прочности при нормальной температуре). Однако при непосредственном определении прочности и удлинения волокна при повышенных температурах имеет место значительное понижение прочности и, в отличие от термопластичных волокон, одновременное снижение удлинения волокна. Так, например, для волокна тефлон, имеющего при нормальной температуре значение разрывной длины 14,5 км и удлинение 13 %, при 150° разрывная длина снижается до 3,6 км, а удлинение — до 7,8 %, а при 200°, соответственно, до 2,7 км и 7 %. Имеются данные, что ткани из этого волокна могут применяться и при температурах до 260°. Усадка ткани при выдерживании ее при 260° в течение 100—300 сек. составляет 20 %. При 327° начинается разложение полимера и волокна тефлон с выделением ядовитых газов.

5. Волокно тефлон и получаемые из него изделия вполне устойчивы к действию разнообразных агрессивных реагентов как при нормальной, так и при повышенной температуре. Так, например, кипячение в концентрированной серной или азотной кислоте, в царской водке или в 50 %-ном растворе NaOH при 100° не изменяет механических свойств этого волокна.

6. По сравнению с другими волокнами волокно тефлон имеет наиболее низкий коэффициент трения.

Указанные свойства и определяют области применения этого волокна. Учитывая ограниченную сырьевую базу и значительно более высокую стоимость политетрафторэтилена по сравнению с другими синтетическими волокнообразующими полимерами, можно сделать вывод, что использование этого волокна целесообразно в тех случаях, когда ткани из других синтетических волокон уже не могут быть применены (например, при температурах эксплуатации выше 200° или в условиях действия сильноагрессивных реагентов, в частности концентрированной азотной кислоты или раствора перекиси водорода).

Метод получения волокна фторлон из фторсодержащих полимеров разработан в Советском Союзе Роговиным и Зазулиной [3]. В отличие от политетрафторэтилена, некоторые фторсодержащие винильные сополимеры растворимы в доступных растворителях, в частности в ацетоне. Это обстоятельство упрощает технологический процесс производства волокна фторлон и обеспечивает возможность значительного повышения его прочности по сравнению с волокном тефлон. Формование волокна фторлон из ацетоновых растворов может осуществляться как по сухому, так и по мокрому способу (прядильная ванна — 4 %-ный водный раствор ацетона). В отличие от большинства типов карбоцепных волокон волокно фторлон может

вытягиваться при нормальной температуре на 300—400 %. Дополнительное вытягивание волокна проводится при температуре 140—160°. Суммарная вытяжка волокна фторлон может достигать 1600—2000 %.

Волокно фторлон характеризуется следующими показателями:

1. Удельный вес — 2,13.
2. Удельная прочность волокна, подвергнутого вытягиванию на 1500—2000 %, составляет 100—120 кг/мм², что превышает прочность любого другого химического волокна и почти всех природных волокон (кроме рами и льна). Однако такая высокая прочность волокна (и, следовательно, снижение удлинения), достигаемая при усложнении технологического процесса (дополнительное вытягивание волокна при повышенных температурах), не является необходимой для всех областей его применения. В ряде случаев более целесообразно применять изделия из волокон, вытянутых только при нормальной температуре на 300—400 %. Удельная прочность такого волокна составляет 50—60 кг/мм², что вполне обеспечивает его высокие эксплуатационные свойства.
3. Удлинение волокна в виде нити в зависимости от степени вытягивания и наличия процесса терморелаксации составляет от 8 до 40 %.
4. Гигроскопичность волокна при 65 %-ной относительной влажности 0,4 %. Прочность и удлинение волокна в мокром состоянии не изменяются.
5. Светостойкость волокна фторлон превышает светостойкость полиакрилонитрильного волокна.
6. Волокно обладает высокой эластичностью. По этому показателю оно лишь незначительно уступает полиамидным волокнам.
7. Теплостойкость волокна фторлон, полученного из сополимера нерегулярной структуры, более низкая, чем волокна тефлон. С увеличением степени вытягивания волокна термостойкость повышается. Однако и для высокопрочного волокна фторлон максимальная температура, при которой могут применяться изделия из этого волокна, не превышает 120—130°. По теплостойкости волокно фторлон значительно уступает волокну из политетрафторэтилена.
8. Хемостойкость волокна фторлон такая же высокая, как и волокна тефлон. Волокно фторлон вполне устойчиво к действию концентрированной азотной кислоты как при нормальной, так и при повышенной температуре.

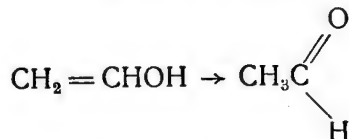
Приведенные выше замечания о сравнительно ограниченных сырьевых возможностях производства волокна тефлон относятся и к перспективам производства волокна фторлон и, вероятно, других волокон из фторсодержащих полимеров. Волокно фторлон целесообразно применять для изготовления фильтровальных тканей, спец-одежды, ниток, прокладок и других аналогичных изделий, используемых в условиях действия агрессивных реагентов. Основным преимуществом фторлона перед волокном тефлон является значительно более высокая прочность, недостатком — более низкая теплостойкость.

По-видимому, в ближайшие годы волокна из фторсодержащих полимеров получат промышленное применение для изготовления изделий ограниченного, но ответственного ассортимента.

3. ВОЛОКНО ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

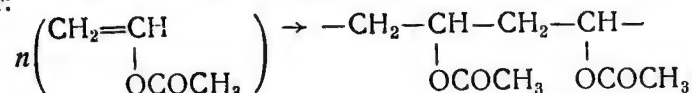
Синтетическое волокно этого типа значительно отличается от всех других карбоцепных волокон повышенной гидрофильностью. Волокно из поливинилового спирта — единственный тип синтетических волокон, приближающийся по гидрофильности к искусственным целлюлозным волокнам.

Получение поливинилового спирта представляет известные затруднения. Этот полимер нельзя получить непосредственно полимеризацией винилового спирта. Виниловый спирт не может быть выделен в свободном состоянии, так как он изомеризуется, образуя уксусный альдегид:

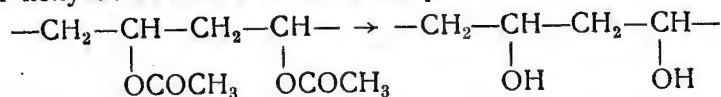


Поэтому поливиниловый спирт получают из винилацетата по схеме:

1) при полимеризации винилацетата образуется поливинилацетат:



2) при омылении поливинилацетата растворами щелочей или кислот получается поливиниловый спирт:



Следовательно, исходным сырьем для получения поливинилового спирта, так же как и поливинилацетата, являются ацетилен и уксусная кислота.

Поливиниловый спирт, применяемый для производства волокна, имеет степень полимеризации 1000—2000 [4].

Омыление поливинилацетата для получения поливинилового спирта проводят обычно спиртовым раствором щелочи. При этом происходит омыление и алкоголиз поливинилацетата. Наличие процесса алкоголиза подтверждается тем, что при омылении применяют всего 10% NaOH от того количества, которое теоретически необходимо для омыления всех ацетильных групп и связывания выделяющейся в этом процессе уксусной кислоты [4]. Растворимый в воде продукт получается при омылении около 70% от общего количества ацетильных групп.

Впервые попытка формования волокна из растворов поливини-

лового спирта как по сухому, так и по мокрому способу была сделана Херманом и Хенелем (Германия) в 1931 г.

Поливиниловый спирт, используемый для производства волокна, имеет линейное строение и растворим в воде, так же как и получаемые из него волокна. Естественно, что водорастворимые волокна могут иметь только ограниченное применение, например для изготовления хирургических ниток. Для более широкого использования этого волокна необходимо путем дополнительных обработок сделать его нерастворимым в воде и слабых щелочах.

Производство волокна из поливинилового спирта получило, начиная с 1942—1944 гг., сравнительно широкое развитие в Японии, где был разработан метод получения волокна, нерастворимого в воде и в щелочах, путем дополнительной обработки его альдегидами, в частности формальдегидом. Это волокно выпускается в Японии под названием винилон, или куралон. Производство этого волокна в Японии в 1953 г. составляло около 4000 т. В сравнительно небольших количествах оно производится в США. В других странах промышленного производства волокна из поливинилового спирта пока нет. Для получения прочного волокна в качестве исходного продукта применяют поливиниловый спирт, содержащий менее 1% ацетильных групп. Наличие даже небольшого числа ацетильных групп в макромолекулах волокна затрудняет его кристаллизацию и тем самым повышение механических свойств. Состав прядильного раствора зависит от метода формования волокна. При получении волокна по сухому способу прядильный раствор содержит до 40—45% поливинилового спирта, 40—45% воды, 10—15% этилового спирта или ацетона (для ускорения испарения воды). Температура в прядильной шахте 100—120° [5]. Метод сухого формования не получил практического применения.

Производство волокна винилон, в частности штапельного волокна, осуществляется по мокрому способу. Для формования по мокрому способу применяются 12—18%-ные растворы поливинилового спирта в воде. Вязкость раствора 80—100 сек. Для облегчения последующей коагуляции волокна рекомендуется добавлять в прядильный раствор 0,5—2% сульфата натрия (от веса раствора). Температура прядильного раствора, поступающего на формование, 60—70°.

Волокно формируется в солевую ванну, содержащую 350—400 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или 300—400 г/л Na_2SO_4 и 20—30 г/л ZnSO_4 . Температура прядильной ванны 35—45°. В процессе формования волокно вытягивается на 80—100%.

Высушенное волокно подвергается термообработке — кратковременному (15—300 сек.) прогреву на воздухе при 200—260°. В результате такой обработки повышается содержание кристаллической фракции в волокне. Так, например, если в свежесформованном волокне содержится 30% кристаллической фракции, то после прогрева при 225° в течение 100 сек. содержание ее повышается до 68%. В результате термообработки резко снижается усадка волокна в горячей воде, однако волокно сохраняет растворимость в воде.

2. Удлинение 15—30%.
3. В мокром состоянии прочность волокна снижается на 10—15% и удлинение увеличивается до 20—40%.
4. Количество влаги, поглощаемой волокном, 5% (при относительной влажности 65%). Гигроскопичность волокна типа винилон выше, чем полиамидных и ацетатных волокон, и приближается к гигроскопичности хлопка.
5. Удельный вес волокна 1,21.
6. Начальный модуль волокна в зависимости от степени вытягивания составляет 250—1100 кг/мм², т. е. в 3—4 раза превышает начальный модуль волокна нейлон и в 1,5—2 раза — полиэфирного волокна.
7. Устойчивость волокна винилон к истиранию почти такая же высокая, как полиамидных волокон.
8. Эластические свойства этого волокна ниже, чем других карбоцепных волокон, но значительно выше, чем вискозного волокна и хлопка. Волокно окрашивается ацетатными и некоторыми субстантивными красителями.

Интересно отметить, что, как указывает Сакурада, синтетическое волокно этого типа также имеет ориентационную оболочку и, следовательно, для него тоже характерна неоднородность структуры по сечению.

Как видно из приведенных данных, волокно из поливинилового спирта по ряду свойств идентично с упрочненным гидратцеллюлозным волокном.

Основными преимуществами этого волокна по сравнению с гидратцеллюлозным являются: а) устойчивость к действию кислот и щелочей; б) более низкий удельный вес; в) более высокая эластичность; г) отсутствие выделения вредных газов на отдельных стадиях технологического процесса (кроме обработки формальдегидом).

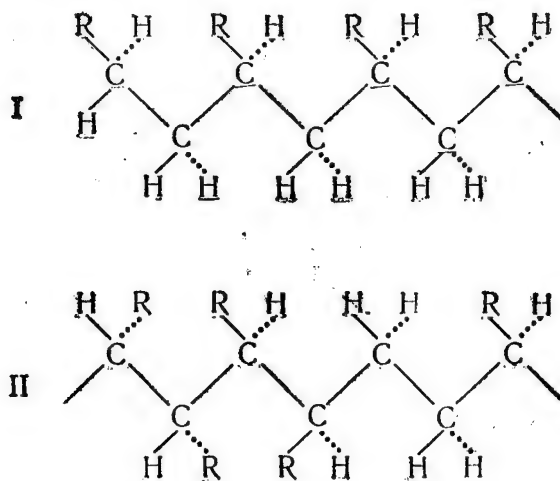
Существенные недостатки в производстве этого волокна — ограниченность сырьевой базы (уксусная кислота), сложность получения поливинилового спирта и сравнительно высокая его стоимость.

Необходимо учесть, что для получения 1 кг поливинилового спирта необходимо израсходовать свыше 2 кг поливинилацетата (при омылении отщепляется уксусная кислота — свыше 50% от веса поливинилацетата). Это обстоятельство, а также необходимость введения в технологический процесс обработки формальдегидом, являющейся длительной и вредной операцией, уменьшает эффективность использования этого вида синтетического волокна. Однако при значительных ресурсах дешевого ацетилена, являющегося исходным сырьем для получения как уксусной кислоты, так и винилацетата, волокно типа винилон сможет получить более широкое применение при изготовлении изделий, для которых, наряду с ценными свойствами, характерными для карбоцепных волокон всех типов, существенное значение имеет повышенная гидрофильность материала.

4. ВОЛОКНА ИЗ КАРБОЦЕПНЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ (ИЗОТАКТИЧЕСКИХ) ПОЛИМЕРОВ

Получение стереорегулярных (изотактических) полимеров стало возможным в результате осуществления новых методов цепной полимеризации, разработанных в последние годы Циглером [6] в ФРГ и Натта [7] в Италии. Синтез этих полимеров осуществляется при применении специальных металлоорганических катализаторов или окислов металлов с переменной валентностью (окиси молибдена, хрома и др.) на различных носителях (например, Al_2O_3). Полученные в этих условиях полимеры α -олефинов имеют стерически регулярную структуру и содержат в элементарном звене асимметричный атом углерода одной и той же пространственной конфигурации (заместитель в каждом элементарном звене макромолекулы расположен в одном и том же направлении). Полимеры, имеющие подобную структуру, и названы Натта изотактическими (от греческого слова *изо* — равный, *таксис* — расположенные в порядке).

Ниже приведена структура одного и того же полимера в кристаллической — I (изотактической) и аморфной — II (не изотактической) модификации.



Благодаря стереорегулярной структуре изотактические полимеры резко отличаются по свойствам от полимеров того же химического состава со стерически нерегулярной структурой. Изотактические полимеры характеризуются более вытянутой формой макромолекулы (и, соответственно, более высокой вязкостью растворов), более высоким удельным весом, меньшей растворимостью, значительно лучшими механическими свойствами и более высокой температурой плавления или размягчения.

Для стереорегулярных (изотактических) полимеров характерны: типичная рентгенограмма кристаллических полимеров, явление двойного лучепреломления (дихроизм), возможность ориента-

ции и высокоэластическое удлинение, отсутствующее у стереонерегулярных карбоцепных полимеров того же состава, получаемых обычными методами эмульсионной полимеризации.

В табл. 92 приведены некоторые данные, характеризующие свойства стереорегулярной и нерегулярной (аморфной) модификации одного и того же полимера.

Т а б л и ц а 92

**Свойства стереорегулярной и аморфной модификации
некоторых поли- α -олефинов**

Полимер	Температура размягчения в °	$[\eta] \cdot 10^3$	Удельный вес	Растворимость		
				в эфире	в <i>n</i> -гептане	в толуоле
Полипропилен:						
кристаллический .	158—170	2,40	0,92	н. р.	н. р.	н. р.
аморфный	75	0,55	0,85	р.	р.	р.
Полибутилен:						
кристаллический .	125—130	1,02	0,91	н. р.	н. р.	х. р.
аморфный	65	0,35	0,87	р.	х. р.	х. р.
Полистирол:						
кристаллический .	230	3,8	1,08			
аморфный	70—100		1,04			

П р и м е ч а н и е. Н. р. — нерастворим; р — растворим; х. р. — хорошо растворим.

Из данных, приведенных в табл. 92, видно, насколько повышается теплостойкость полимера, характеризующаяся, в частности, температурой его размягчения, при получении его в стереорегулярной, а не в аморфной модификации. Так, например, теплостойкость полистирола повышается в 2,5—3 раза, а полипропилен — больше чем в 2 раза. Такое повышение теплостойкости имеет важнейшее значение для расширения областей применения этих полимеров.

Возможность резкого улучшения свойств полимера при получении его в стереорегулярной модификации представляет очень большой практический интерес. Путем применения металлоорганического катализатора (триалкилалюминий + TiCl_4) Циглером [6] был получен новый тип полиэтилена, обладающего значительно более высокой теплостойкостью и прочностью, чем полиэтилен, получаемый методом полимеризации при высоком давлении.

Естественно, что этот метод модификации свойств полимера должен найти свое применение и в производстве синтетических волокон. В 1956 г. появилось первое сообщение [8] о получении новых типов синтетических волокон на основе стереорегулярных (изотактических) модификаций полимеров, которые не могли быть ранее

использованы для формирования волокон ввиду низкой механической прочности и теплостойкости получаемых изделий. Так, например, было получено волокно из изотактического полипропилена. Использование пропилен в качестве исходного сырья имеет очень большое народнохозяйственное значение. В отличие от этилена, пропилен, получаемый в десятках и сотнях тысяч тонн при крекинге нефти, не имеет до настоящего времени достаточно массового квалифицированного применения. В то же время пропилен является одним из наиболее дешевых видов сырья из всех мономеров, которые могут быть использованы для синтеза волокнообразующих полимеров. В США, например, пропилен в 5 раз дешевле, чем стирол, в 9 раз дешевле, чем адипиновая и терефталевая кислоты, и в 7 раз дешевле, чем акрилнитрил. Если удастся осуществить в производственных условиях получение высококачественного волокна из полипропилена, то впервые можно будет вырабатывать синтетические волокна, более дешевые, чем вискозные и хлопковые.

Некоторые данные о свойствах полипропиленовых волокон приведены в табл. 93.

Т а б л и ц а 93

Сравнительные свойства волокон из полипропилена и нейлона

Название волокна	Прочность в кг/мм ²	Разрывная длина в км	Удлинение при разрыве в %	Удельный вес
Полипропиленовое (изотактическое)	77	83	31	0,92
Нейлон	54	47	26	1,14
" высокопрочный . .	78	70	14	1,14

Из данных таблицы видно, что полипропиленовое волокно имеет очень высокую разрывную прочность, превышающую прочность высокопрочного волокна нейлон, несмотря на отсутствие полярных групп в макромолекуле полипропилена. Для полипропиленового волокна, согласно приводимым данным, характерны очень высокие эластические свойства и наиболее низкий удельный вес (из всех типов природных и химических волокон). Сорбция влаги этим волокном почти равна нулю, поэтому окрашивание его крайне затруднительно. Недостаток полипропиленового волокна — низкий начальный модуль.

Высокопрочные волокна, обладающие сравнительно высокой теплостойкостью, в последнее время получены и из стереорегулярной модификации полистирола и полиэтилена [8]. По-видимому, можно получить такие модификации и других карбоцепных полимеров, что обеспечит дальнейшее повышение качества и расширение ассортимента получаемых синтетических волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bier, R. Schäff, K. Kahrs, Angew. Ch., 66, 285 (1954); см. также сб. «Успехи химии и технологии полимеров», вып. 1, Госхимиздат, 1955, стр. 132 - 142.
2. З. А. Роговин, «Химическая промышленность», № 6, 1955.
3. З. А. Зазулина, И. И. Яковлева, З. А. Роговин, Научно-исследовательские труды Московского текстильного института, XVIII, Гизлег-пром, 1956, стр. 71; З. А. Роговин, З. А. Зазулина, Р. Н. Марцинковская, «Текстильная промышленность», № 5 (1957).
4. I. Sakurada, Koll. Z., 139, № 3, 155 (1954).
5. E. Trefz, ст. в кн. «Chemische Textilfasern, Filme u. Folien», Stuttgart, 1953, S. 621.
6. K. Ziegler и др., Angew. Ch., 67, 541 (1955); см. также сб. «Успехи химии и технологии полимеров», вып. 2, Госхимиздат, 1957, стр. 252.
7. G. Natta, P. Carradiene, Makr. Ch., XVI, № 7, 77 (1955).
8. G. Natta и др., J. Am. Ch. Soc., 77, 1718 (1955).
9. G. Natta, J. Pol. Sci., XVI, 193 (1955).
10. I. Hearle, Skinn. Silk a. Rayon, 30, № 4, 354 (1956).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Обозначения: В — волокно; Ц — целлюлоза

- Авиваж 94, 108
Адипиновая кислота, получение
 из бензола 605
 из фенола 604
 из фурфурола 605
 из циклогексана 605
Азот, очистка 597
Акрилан 688
Акрилнитрил
 полимеризация 675, 676
 получение 674, 675
Альгиновая кислота 33
Альгиновое В 14
Альдегидные группы в Ц 196
Аминопеларгоновая кислота, получение 610
Аминоундекановая кислота, получение 606, 610
ω-Аминоэнантовая кислота, получение
 из фурфурола 609
 из этилена 609
Анид (волокно) 583, см. также
 Найлон
 схема технологического процесса
 получения 584
Анид (полимер) см. Найлон, Поли-
 гексаметиленадип-
 амид
Аппарат ВА 306, 322 сл., 501
Аппретирование 94
Аралак 569
Ардиль 572
Арнель 544
Асимметрия макромолекул 29
Ацетатное В 522 сл., см. также Три-
 ацетатное В
 деформация при повышенных тем-
 пературах 149
 история 13
 качество 558
 мировое производство 13, 15
 обычное, прочность 115
 производство см. ниже
 прочность в мокром состоянии 128
 упрочнение, режим 124
 упрочненное, прочность 115
 штапельное см. Штапельное В
Ацетатное В, производство 537 сл.;
 см. также Триаце-
 татное В
аппаратура 539, 540
 последующая обработка 551
 прядильный раствор 538, 539
 удаление воздуха 61
 фильтрация 541
улавливание растворителей см.
 Улавливание летучих
 растворите-
 лей
формование из расплава 542
формование из растворов вторич-
 ного ацетата 546 сл.
 высота шахты 547
 замасливание 550
 концентрация паров раствори-
 теля в шахте 547
 номер В 549
 прядильный раствор 550
 скорость 67, 546
 температура 67, 548
Ацетилцеллюлоза
 вторичная 524
 вязкость растворов 45
 для ацетатного В 534 сл.
 первичная (триацетилцеллюлоза)
 524
 производство см. ниже
Ацетилцеллюлоза, производство
 активация Ц 524
 ацетилирование Ц 525 сл.
 аппаратура 531
 ацетилирующая смесь 529
 в гетерогенной среде 526, 527
 в гомогенной среде 527
 время 529
 катализаторы 525, 529
 размер партии 530
 температура 530
омыление ацетилцеллюлозы 531 сл.
аппаратура 532
время 532

- высаживание ацетилцеллюлозы 532
- омыляющая смесь 531
- регенерация уксусной кислоты 533
- стабилизация ацетилцеллюлозы 533
- температура 532
- Ацетилятор 531
- Баланс** 181
- Бачок Арановича 359, 360
- Белки
 - аминокислотный состав 562
 - глобулярные 563
 - основные свойства 562 сл.
 - фибрилярные 563
- Белковые В 561 сл.
- дубление 566, 567
- качество 568
- мировое производство 14, 15
- производство, общие методы 564
- прядильный раствор 565
- удаление воздуха 61
- растворители 564
- формование 67, 565
- устойчивость к горячей воде, повышение 567
- штапельное см. Штапельное В
- Блеск В 154 сл.
- Бобинажная машина 107, 108
- Бобины 81, 446
- Вакуум-ксантатсмеситель** 303, 306
- Вакуум-фильтры для отжима щелочной Ц 252
- Вариатор** 81
- Ветрелон 583, 640
- Винилон 718
- Виньон 576, 577, 705
- Виньон Н 690
- Вискозная пленка
 - качество 485 сл.
 - мировое производство 473
 - производство см. ниже
- Вискозная пленка, производство 474 сл.
- аппаратура 478
- вискозный раствор 474 сл.
- вязкость 475
- зрелость 474
- содержание ксантогената 474
- содержание щелочи 474
- степень этерификации ксантогената 474
- отделка 482
- десульфурация 482
- лакировка 486
- окраска 482
- отбелка 482
- пластификация 482 сл.
- сушка 484
- пленочная машина 479, 480
- последовательность операций 484
- формование 476 сл.
- осадительная ванна 476
- транспаритовый способ 478
- фильера 479, 481
- фильерная вытяжка 481
- целлофановый способ 478
- Вискозное В**
 - высокопрочное 115, 128
 - голубые пятна 326
 - двойные изгибы, влияние добавок $ZnSO_4$ в прядильную ванну 370
- история 220
- качество 465 сл.
- кордное см. Кордная нить
- мировое производство 15, 220
- производство, см. также Измельчение щелочной Ц, Ксантогенирование щелочной Ц, Мерсеризация Ц, Обезвреживание вискозного производства, Отделка вискозного В, Предсозревание щелочной Ц, Прядильный вискозный раствор, Созревание вискозного раствора, Удаление воздуха из вискозного раствора, Фильтрация вискозного раствора, Формование вискозного В
- вода для производства 229
- исходные материалы 226 сл.
- схема технологического процесса 225
- уд. расход сырья 226
- штапельное см. Штапельное В
- Вискозный погреб 344, 345
- Влажность Ц 217
- Водородная связь 30
- Волкрилон 674
- Волокно, см. также по названиям, напр. Акрилан, Ацетатное В и т. п.
- ВХ** 389 сл.
- из белка земляного ореха 572
- из изотактических полимеров 577, 721
- из полиамидов нерегулярного строения 639
- из поливинилового спирта 128, 136, 717
- из сополимеров акрилонитрила 673 сл., 687
- и винилиденхлорида 692

- и винилхлорида 124, 128, 148, 151, 690
из сополимеров винилацетата и винилхлорида 115, 705
из сополимеров винилиденхлорида и винилхлорида 706
из сополимеров винилхлорида 704 сл.
и акрилонитрила 124, 128, 148, 151, 690
и винилиденхлорида 706
из хлорированного поливинилхлорида 577, 698 сл.
из фторсодержащих полимеров 713
ПЦ 576, 698 сл.
ПЦУ 595, 696
ХТ 405
Волокноотделитель 173
Ворсистость вискозного В 369
ВОТ 598
Вытягивание В 122, 123, 364
Вязкое течение 117
Вязкость, реологические методы определения 340
Гексаметилендиамин, получение из адипиновой кислоты 605
из ацетилена и формальдегида 606
через 1,4-бутендиол 606
через тетрагидрофуран 605, 606
Гемиацетилцеллюлозы 534
Гемилцеллюлозы
ацелированные 534
в древесной Ц 188, 194, 195
влияние на созревание вискозного раствора 348
ксантогенирование 194
определение понятия 193
Гетероцепные В 576
мировое производство 15
особенности производства 579
Гигроскопичность В 136 сл.
Гидразин, применение для синтеза полиамидов 645
Гидратцеллюлозное В
кривая нагрузка — удлинение 132
сверхпрочное, разрывная прочность 115
Гидроксилламинсульфат, получение 586
Гидроксизтилнаилон 643, 644
Гидроокись натрия, гидраты 237
Гидросульфит натрия как стабилизатор 348
Гидротермический метод предсозревания щелочной Ц 278
Глажение изделий 149
Графт-полимеры 688
Грекс 145
Грилон 674
Грубоволокнистый шелк 145
Дайнел 690
Даутерма 598
Двойное лучепреломление В 125
Двойные изгибы 141
Двуокись хлора, применение для отбеливания Ц 186
Двухванный способ формования В 66, 398 сл.
Денье 145
Десольватация 39, 40
Деструкция Ц
окислительная 275, 277, 293
при сушке 234
химическая 273
Деструкция щелочной Ц окислительная
замедлители 279, 281
ускорители 280
Детергенты, применение в производстве белковых В 564
Деформация
высокоэластическая 131
замедленно-эластическая 118, 131
линейных полимеров, механизм 117
остаточная 118
упругая 130
ускоренно-эластическая 131
Деформируемость В 135
Диализаторная ткань 260
Диализ отжимной щелочи 260 сл.
материалы для мембран (таблица) 262
Диализатор
камерный 264
рамный 262
Диксантоген Ц 295
Диметилтерефталат
получение 653 сл.
свойства 657
технические условия 654
Диметилформамид, получение 679
Динил 598
Дихлоргидрин глицерина, влияние на устойчивость вискозных растворов 349
Долон 674
Дралон 674
Древесина, состав 172, 179
Желтые пятна, появление при мерсеризации Ц 243
Жесткость В, причины 198
Жиры
в древесине 179
в Ц 198
влияние на фильтрацию прядильных растворов 198

- Закалка В 709
Замасливание В 94, 108, 444, 550, 616
Замедляемость фильтрации вискозного раствора 353
Запаривание крученого В 106
Заправочная рвань 364
Застеклованное состояние 117
Зенное В 570
Зола
 в древесине 179
 в Ц 199
Зрелость вискозного раствора 338
 влияние на формование и свойства В 379 сл.
 определение 340
 соотношение результатов по различным методам 343
 при формовании по двухванному способу 400
 при формовании на сульфатаммонийной ванне 402
 при формовании с большими вытяжками в воронке 404
Зрелость хлопкового В 173 сл.
Извитость В, способы придания 396
Измельчение щелочной Ц 266 сл.
 аппаратура 267, 269
 время 267
 проба на равномерность 266
 температура 267, 268, 274
Измельчитель щелочной Ц
 непрерывного действия 269, 270
 периодического действия 268
Изотактические полимеры 29, 670, 721
Иодное число 201
Искусственные В
 мировое производство 15
 определение понятия 9
 сырьевая база 33
Истирание В см. Устойчивость В к истиранию
Казеин 569
 аминокислотный состав 562
Казеиновое В 569
 история 14
 прочность 115, 128
Капролактамы
 отходы производства, использование 403
 перманганатное число 589
 полимеризация см. Полимеризация капролактама
 получение из бензола 587, 588
 получение из фенола 585
 свойства 588
 технические условия 589
 токсичность 637
Капрон (волокно) см. Капроновое В
Капрон (полиамид)
 влажность 603
 вязкость расплава 603, 604
 качество 602 сл.
 мол. вес 602
 мол. вес, определение 603
 получение см. Полимеризация капролактама
 свойства 612
 содержание мономера 603
Капроновое В 583
 действие повышенных температур 149
 получение, схема технологического процесса 584
 прочность в мокром состоянии 128
 разрывная прочность 115
 упрочнение 124
 упрочненное, разрывная прочность 115
 формование см. Полиамидные В, производство
 по непрерывному методу 619
 сушка 97
Капсюляция пряильных машин 425 сл.
Карбоцепные В 576, 670 сл.
 действие высоких температур 148
 из изотактических полимеров 721
 мировое производство 15
 особенности производства 579
Каустик для вискозного производства 227 сл.
Качество В 110 сл.
Кислотная станция 411 сл.
Кондиционирование В 97
Кондиционирование воздуха 616
Коноиды 81
Контактной выпарки метод 417
Кордная нить
 вискозная, свойства 391
 сверхпрочная ВХ, свойства 391
 крутка 100
 кручение 455
 особенности формования 89, 381 сл.
 отделка 94, 454
 пластификационная ванна 382
 получение нити различной прочности 383
 сравнение непрерывного и центрифугального способов производства 389
 упрочнение 124
Красители для окрашивания В в процессе формования 159
Крашение В 157 сл.
Креслон 688
Крутильно-вытяжные машины 624, 625

- Крутильные машины 103
двойной крутки 104
этажные 626
- Крутка
критическая 101
определение 82
пологая 100
фасонная 103
фиксация 106
- Кручение нитей 99
- Ксантатбарабаны 302 сл., 306
- Ксантогенат Ц
взаимодействие с иодом 295
взаимодействие с хлорацетами-
дом 295
гидролиз 332, 346
действие кислот 290
катион, значение 291
насыпной вес 302
омыление 290, 291, 332
перезтерификация 333
полидисперсность 290
получение 287 сл.
растворение в щелочи
аппаратура 321
влияние поверхностноактивных
веществ 351
время 319
температура 321
растворимость 310 сл.
влияние концентрации NaOH
312
влияние растворителя 312
влияние степени полимериза-
ции 311
влияние степени этерифика-
ции 311
влияние температуры 313
влияние химической однородно-
сти 311
вязкость растворов 311
реакция образования 288
свойства 287 сл.
степень полимеризации, влияние
на растворимость
311
степень этерификации
влияние времени ксантогениро-
вания 296
влияние на растворимость 311
определение 294
строение 287 сл.
термическое разложение 405
химическая неоднородность 290,
311
- Ксантогенатное В, стабильное 400 сл.
- Ксантогенатор 304, 306
- Ксантогенирование щелочной Ц
аппаратура 301 сл.
возможность непрерывного про-
цесса 302
время 296
- количество CS₂ 299 сл., 313, 422
обратный температурный режим
299, 326
основные параметры процесса
295 сл.
побочные реакции 291 сл.
прямой температурный режим 299
реакция 288, 297
степень отжима щелочной Ц 301
температура 298 сл.
температурный коэффициент реак-
ции 297
- Ксилан 195
- Кулич прядильный 82
- Куличное прядение 446, 447
- Куприаммингидрат, взаимодействие
с Ц 490
- Куралон 577, 718
- Курплета 544
- Лактам ε-аминокапроновой кислоты
см. Капролактан
- Лануза 405
- Лен (волокно), прочность 115
повышение в мокром состоянии 129
- Лигнин 171
в древесине 179
в Ц 197
определение 197
- Лиленфельда способ 390
- Макронеоднородность Ц 209
- Марлин 261
- Матирующие агенты 155 сл.
- Машины
Дюрета 508, 509
Нельсона 375
непрерывного процесса 384 сл.
ОБИ 436 сл., 445
ОК 449 сл.
ПН-300 И 385 сл.
- Медно-аммиачное В
аммиак для производства 490
история 488
качество 520
медь для производства 490
мировое производство 15, 488
производство см. ниже
прочность в мокром состоянии 128
целлюлоза для производства
489 сл.
штапельное см. Штапельное В
- Медно-аммиачное В, производство
аппаратура 500, 514
отделка 515 сл.
прядильный раствор
получение см. ниже
свойства 503
состав 503, 511
прядильный раствор, получение
489 сл.
время растворения 497

- добавки 500
- основные параметры 497 сл.
- последовательность операций 496, 497
- примеси 499
- смешивание 501
- соотношение компонентов 499
- температура растворения 498
- удаление аммиака 502, 503
- удаление воздуха 61, 502
- фильтрация 502
- химические процессы 490 сл.
- регенерация аммиака 519
- регенерация меди 517 сл.
- сушка 97
- схема производства 489
- формование 504 сл.
 - водный способ 505 сл.
 - двухванный способ 505
 - непрерывное формование и отделка 508, 509
- номер В 511
- однованный способ 504
- основные параметры 510, 511
- пряжильная ванна 510
- пряжильный раствор 511
- скорость 67, 510
- температура 67, 510
- щелочной способ 513 сл.
- Медное число 201
- Меринова 569
- Мерсеризационная ванна-пресс 247
- Мерсеризация Ц 235 сл.
 - аппаратура 246 сл.
 - баланс щелочи 259
 - влияние поверхностноактивных веществ 351
 - добавка окислителей 273
 - концентрация щелочи 242
 - модуль ванны 243
 - непрерывный процесс мерсеризации и отжима 249 сл.
 - основные параметры 239 сл.
 - подготовка рабочего раствора 256
 - подготовка Ц 231 сл.
 - продолжительность 239 сл.
 - степень отжима щелочной Ц 244
 - сущность процесса 235 сл.
 - температура 241, 273
 - форма целлюлозного материала 244
- Механическая деструкция полимеров 116
- Механические свойства В, зависимость от молекулярного веса полимера 24
- Макронеоднородность Ц 209
- Микроорганизмы, действие на В 153
- Многократные деформации, устойчивость В 140 сл.
- Мовиль 695
- Модифицированные полиамиды 638 сл.
- Модуль В, начальный 135, 136
- Модуль упругости В см. Модуль В, начальный
- Мокрое кручение 446, 447
- Молекулярный вес
 - средневесовой 201
 - среднечисловой 201
- Молекулярный вес исходных полимеров 23 сл.
- Моноволокно, особенности формования 89, 629
- Морозостойкость В 146
- Морфологическая неоднородность Ц 209
- Набухание 36
- Набухание Ц 206, 237, 238
- Нагрузка — удлинение, кривая 132
- Найлон (волокно) см. также Полиамидные В
 - история 583
 - найлон 6 583
 - найлон 6,10 583
 - найлон 11 583
 - найлон 66 583
 - схема технологического процесса получения 584
 - прочность 115, 128
 - упрочнение 124
- Найлон (полиамид) см. Полигексаметиленадипамид
- Намотка В, виды 102
- Напряженность циклов 590
- Насосик
 - дозировочный 615
 - напорный 615
 - пряжильный 73, 615
- Насосный блок 615
- Натр едкий см. Каустик
- Натронный способ получения Ц 187
- Начальный модуль В 135, 136
- Неввол 387, 444
- Неоднородность Ц 208, 209
- Непрерывные процессы
 - мерсеризация Ц и отжим 249 сл.
 - полимеризация капролактама и формование В 619
 - предсозревание щелочной Ц 282 сл.
 - фильтрация вискозного раствора 356
 - формование и отделка 83 сл.
- Нитрошелк 11, 12, 47, 56
- Номер элементарного В 145, 146
 - влияние на устойчивость к многократным деформациям 142
- методы регулирования 88
- Обезвреживание вискозного производства 420 сл.

окисление газов 432
 окружающая местность 429
 производственные помещения 423
 рассеивание газов 432
 улавливание газов 430
 уменьшение выделения газов 422
 Облагораживание древесной Ц 181, 188
 Облагороженная Ц, применение 324
 Обновленный способ формования 66
 Окислители, добавка
 в процессе мерсеризации Ц 327 сл.
 в прядильный вискозный раствор 325
 Окислительная деструкция Ц при ксантогенировании 295
 Окись этилена, взаимодействие с полиамидами 643
 Окрашиваемость В 137
 Окрашивание В
 в процессе формования 397
 равномерность 157 сл.
 Оксиэтиловый эфир Ц 37
 Омолаживание вискозного раствора 347
 Опытная носка 161
 Ориентационная оболочка 365, 366, 635
 Ориентация макромолекул в В
 и прочность В в мокром состоянии 128
 и разрывная крутка В 103
 и устойчивость В к многократным деформациям 142
 «Ороговение» Ц 234
 Отбелка В 92 сл.
 Отделка В
 под вакуумом 96
 под давлением 96
 сокращенная 95, 96, 109
 Отделка вискозного В 434 сл.
 в куличах 449 сл.
 на бобинах 435 сл.
 десульфурация 440
 замасливание 444
 кисловка 443
 мыловка 444
 отбелка 442 сл.
 промывка 447
 регенерация CS_2 439
 сушка 97, 445 сл.
 на машинах непрерывного процесса 454
 Отжимная щелочь 240
 регенерация NaOH 258 сл.
 Отходы, использование
 капролакта 403
 полиамидные В 629
 полиэфирные В 664

ПАН 674
 Пектиновые вещества 171, 179
 Пентозаны 171, 179
 Пергамент растительный 261
 Перекись водорода
 добавка в мерсеризационный раствор 273
 добавка в прядильный вискозный раствор 325, 334
 применение при отбелке Ц 186
 Перекись натрия, добавка в мерсеризационный раствор 273
 Перемотка В 106
 Перемоточная способность В 158
 Перлон 577, 583
 Перманганатное число капролактама 589
 Пертиокарбонат натрия, образование при созревании вискозного раствора 335
 Перхлорвиниловое В 698 сл.
 Плавиальная решетка 614
 Пластификаторы 90
 Пластическое удлинение 128, 132
 Пленка, особенности формования 90
 Плотность структуры В 367
 Поверхностноактивные вещества
 добавка в вискозный раствор 350 сл.
 добавка в прядильную ванну 383, 412
 при мерсеризации Ц 351
 Подпушек хлопковый 173
 Полиакрилонитрил, свойства 677
 Полиакрилонитрильное В 673 сл.
 действие светопогоды 151
 вытягивание 683
 история 577
 применение 686
 прядильная ванна 682, 683
 прядильный раствор 681
 разрывная прочность 115
 свойства 684
 термостойкость 148
 формование 67, 681 сл.
 штапельное см. Штапельное В
 Полиамидные В 581 сл.
 вредность изделий 637
 история 581, 582
 мировое производство 582
 производство см. ниже
 светостойкость 633
 свойства 631
 термостойкость 632
 хемостойкость 152
 штапельное см. Штапельное В
 эластическая работоспособность 623
 Полиамидные В, производство
 вытягивание 622 сл.

- кондиционирование 628
- кручение 620 сл.
- интенсификация 627
- окончательное 626
- предварительное 621
- отходы, использование 629
- перемотка 628
- препарация 627
- промывка 627
- сортировка 628
- сушка 628
- текстильная обработка 620 сл.
- термообработка 627
- формование 613 сл.
- основные параметры 617, 618
- скорость 67, 617
- температура 67, 618
- фильерная вытяжка 617
- Полиамиды**
- N-замещенные 642
- C-замещенные 642
- изменение химического состава макромолекулы 641
- введение CH_3 -группы 642
- введение полярных групп 643
- действие окиси этилена 644
- действие формальдегида 644
- замена CH_2 -групп на атом O или S 641
- изменение соотношения групп CH_2 и CONH 641
- модифицированные 638 сл.
- мол. вес, определение 612
- нерегулярного строения 638 сл.
- получение 585 сл.
- условия (сводная таблица) 611
- Полиаминотриазольное В 646
- Полиаминотриазолы 645 сл.
- Полибутилен, кристаллический и аморфный, свойства 722
- Поливинилиденхлоридное В 67
- Поливиниловый спирт, получение 717
- Поливинилхлоридное В 694 сл.
- действие высоких температур 148
- Полигексаметиленалламид, синтез 604 сл.
- исходные вещества 604 сл.
- основы технологического процесса 607
- Полидисперсность
- кривые распределения 205
- целлюлозы 203
- Поликапролактамы см. Капрон (полиамид)
- Полимеризация см. также Синтез полимеров
- статическая 675
- Полимеризация капролактама 589 сл.
- автокатализ 593
- аппаратура 597, 601, 602
- быстрая 595, 596
- измельчение ленты 599
- изменение степени полимеризации 595
- индукционный период 593, 594
- крошка, размеры 599
- матирование полимера 600, 602
- механизм реакции 591, 595
- непрерывная 601 сл., 619
- образование Na-капролактама 595
- общая продолжительность процесса 601
- окрашивание полимера 600
- основные параметры процесса 592 сл.
- время 592, 601
- действие активаторов (катализаторов) 594 сл., 601
- действие стабилизаторов 596, 597, 602
- температура 593, 602
- характер среды 597
- сушка полимера 600
- экстракция мономера 599
- Полимеры**
- для химических В, мол. вес 26
- плавкость 29, 31
- привитые 643
- разветвленные 643
- растворение, закономерности 35 сл.
- растворимость 29, 31
- сетчатая структура 27
- Полиозы низкомолекулярные см. Гемилцеллюлозы
- Поли- α -олефины 722
- Полипропилен 31, 41
- кристаллический и аморфный, свойства 722
- Полипропиленовое В 723
- прочность 115
- Политетрафторэтилен 714
- Полистирол 722
- Полистирольное В 713 сл.
- изотактическое 723
- Полиурановые кислоты 33, 195
- Полиэнантолактамы, получение 609 сл.
- исходное вещество 609
- Полиэтиленовое В (изотактическое) 723
- Полиэтилентерефталат
- получение 658 сл.
- свойства 660
- Полиэфирные В 650 сл.
- модифицированные 667
- отходы, использование 664
- свойства 115, 664 сл.
- сырье для производства 651 сл.
- текстильная обработка 663 сл.
- термоустойчивость 665
- формование 661 сл.
- штапельное см. Штапельное В
- Полиэфиры 651 сл.

- Полярные группы в макромолекуле 30
- Предсозревание щелочной Ц 271 сл.
аппаратура 281 сл., 325
в аппарате ВА 325
гидротермический метод 278
замедлители 279, 281
влияние концентрации щелочи 276
влияние примесей 277
влияние температуры 277
добавка восстановителя 276
изменение свойств Ц 276
непрерывный процесс 282 сл.
определение понятия 275
основные параметры процесса 277 сл.
влияние степени отжима 279
время 277
влияние света 281
влияние свойств исходной Ц 281
добавки к щелочной Ц 279
ускорители 280
- Прелана 674
- Препарация см. Замасливание
- Привитые полимеры 643
- Привитые сополимеры 688
- Природные волокна, зависимость механических свойств от мол. веса полимера 24
- Проподимость нити 111
- Прочность В
влияние длины пути нити в прядильной ванне 377
влияние матирующих агентов 156
влияние температуры 147
влияние формы макромолекул 28
в мокром состоянии 126 сл.
и ориентация макромолекул 128
и степень полимеризации 127
в сухом состоянии 112
зависимость от мол. веса полимера 24
максимальная 116
разрывная (таблица) 115
- Прядильная ванна
бикарбонатная 407
добавка глюкозы 371
кристаллизация сульфата натрия 369, 419
регенерация 406, 408, 413 сл.
регулирование состава 411
составы 367 сл.
сульфатаммонийная 369, 402, 405
уд. расход компонентов 415
упаривание 417 сл.
- Прядильные машины 68 сл.
бобинная 70
для формования
волокна хлопчатобумажного 701, 702
из расплава 72
полиамидного В 614, 616
по сухому способу 69
непрерывного процесса 72
центрифугальная 71
- Прядильные растворы 35 сл.
вязкость 45
определение понятия 35
приготовление 49
смещение 53
структура 44
удаление воздуха 60
устойчивость 48
филтрация 53
- Прядильный вискозный раствор
вязкость 317
зрелость 318
методы повышения содержания ксантогената Ц 314 сл.
методы понижения содержания щелочи 317
получение 310 сл.
в аппарате ВА 327
в одном аппарате 322 сл.
прозрачность
влияние жиров и смол в исходной Ц 198
влияние поверхностноактивных веществ 352
растворение ксантогената Ц 319
состав 314 сл.
устойчивость 317, 318, 347, 350
филтруемость 317
- Прядимость растворов 49, 352
- Пух хлопковый 171, 172
- Пухоотделитель 173
- Пятна на В, причины 197
- Разбавители 39
- Разветвленные полимеры 643
- Разветвленные сополимеры 688
- Разрыв волокон, механизм 116
- Разрывная длина В 113
- Разрывные машины 114
- Распрядистость нити 99
- Растворители для прядильных растворов
летучие, улавливание см. Улавливание летучих растворителей
- подбор 39
растворяющая способность 39, 40
регенерация 43
- Растворитель (аппарат)
для каустика 257
для ксантогената Ц 52
- Растиратель 50
- Расщепляемость В 163, 166
- Реакционная способность Ц
методы повышения 215
определение понятия 207
- Регулярная структура полимера 38

- Редон 674
 Релаксация 119
 высокомолекулярных веществ 131
 Рильсан 583
 Ровиль 695, 696
 Ролик ребристый 83 сл.
- Санив 119, 120, 692
 Сарана 707
 Светопогода 150
 Связность элементарных В в нити 99
 Себаценовая кислота, получение 606
 Серная кислота для вискозного про-
 изводства 229
 Сернистый натрий
 влияние на процесс омыления
 ксантогената Ц 349
 как окислитель при деструкции
 329, 334
 Сероводород, токсичность 421
 Сероокись углерода
 взаимодействие с Ц 293
 образование при ксантогенирова-
 нии 293
 Сероуглерод
 взаимодействие с NaOH 292
 для вискозного производства 229
 подача в производство 307
 регенерация 393, 416, 427 сл., 439,
 456 сл.
 техника безопасности 307, 308
 токсичность 420
 хранение 306 сл.
- Сетчатая структура полимеров 27
 Силон 583, 635
 Синтез полимеров, реакции
 поликонденсации 589
 превращения циклов в линейные
 полимеры 589
 цепной полимеризации 589
 Синтетические В
 действие микроорганизмов 153
 действие светопогоды 151
 деформация при повышенных тем-
 пературах 149
 классификация 576
 мировое производство 15, 575, 577
 общие сведения 575 сл.
 определение понятия 9
 особенности производства 578 сл.
 вытягивание 579
 терморелаксация 579
 термофиксация 579
 формование 578
 понижение прочности при повы-
 шенных температу-
 рах 148
 развитие производства 576, 577
 сырьевая база 34
 хемостойкость 152
 Ситовые прессы для отжима щелоч-
 ной Ц 250 сл.
- Сливная щелочь 240
 Смачиваемость Ц 206
 Сминаемость В 139, 140
 Смолы
 в древесине 179
 в Ц 198
 влияние на фильтрацию прядиль-
 ных растворов 198
 Совиден 707
 Содовая станция 255 сл.
 Созревание вискозного раствора
 331 сл.
 влияние добавок 348
 время 344
 действие сульфата натрия 334,
 335
 изменение вязкости 336 сл.
 изменение устойчивости к дейст-
 вию электролитов
 338
 методы контроля процессов 339 сл.
 определение вязкости 340
 определение зрелости 340
 определение степени этерифи-
 кации ксантогена-
 та Ц 339
 омолаживание раствора 347
 состав раствора 346
 температура 345
 физико-химические процессы 336 сл.
 химические процессы 332 сл.
- Солома, состав 172
 Соль АГ 608
 Соль ТГ 638
 Сольватация 35, 36
 Соляной индекс 341
 Сополиамиды 639 сл.
 Сополимеры акрилонитрила
 с значительным содержанием вто-
 рого компонента
 689 сл.
 с небольшим содержанием вто-
 рого компонента
 687 сл.
- Сорность Ц 216
 Сортировка В 94, 108, 109
 Спектроскопия, применение для ис-
 следования В 29
 Спирты как стабилизаторы вискоз-
 ного раствора 348
 Средневолокнистый шелк 145
 Стабилизаторы
 вискозного раствора 318, 348
 полимеров 148, 152
 при полимеризации капролактама
 596
 суспензий красителя 160
 Стабильное ксантогенатное В 400 сл.
 Стеклование волокна 120, 121
 Стереорегулярные полимеры 29, 670,
 721
 Структура В

- влияние на механические свойства В 25
- влияние на устойчивость к многократным деформациям 142
- и равномерность окрашивания 157
- Структурирование растворов 44
- Структурная неоднородность Ц 212
- Сульфатная Ц 181
- Сульфитная варка Ц 182 сл.
- Сульфит натрия как стабилизатор 348
- Суперкордюра 383
- Сушилка для В 96
- Сушка В 96 сл.
- Сушка токами высокой частоты 97, 98
- Сушка Ц 189
- Тарамонен 394
- Тарамонен 51, 396
- Текстильные В, мировое производство 10
- Теломеризация 609
- Теплостойкость В см. Устойчивость В
- Теревталева кислота
- возможность прямого использования для синтеза полиэфира 657, 658
- получение из л-ксилола 652
- получение из толуола 655
- Терилен 577
- Термовиль 696
- Термодинамическая устойчивость циклов 590
- Термопластичные В
- глажение изделий 149
- деформация при повышенных температурах 149
- Термостойкость В 147
- Термоустойчивость В 147, 665
- Термофиксация В 630, 666
- Тетрагидрофуран-2,5-дипропионовая кислота, применение для синтеза полиамидов 646
- Тетрафторэтилен, получение 714
- Тефлон 577, 714
- хемостойкость 152
- Тиокарбонаты 297
- Титана двуокись 155
- Токи высокой частоты 97, 98, 106, 455
- л-Толуиловый альдегид, получение 655
- Тонина В см. Номер В
- Тонковолокнистый шелк 145
- Транспорт на заводе вискозного В 410
- Трелон 640
- Триацетатное В 542 сл.
- прочность в мокром состоянии 128
- свойства 544, 545
- термическая обработка 544
- формование 67, 543
- из расплава 542
- сушка 97
- Триацетилцеллюлоза 524
- Трибоэлектрический эффект 697
- Тритиокарбонат 292
- Труба для непрерывной полимеризации капролактама 602
- Удаление воздуха из вискозных растворов 61, 358 сл.
- влияние добавки поверхностно-активных веществ 359
- ловушки для воздуха 359, 360
- Удельная прочность В 113
- Удельный вес В 154
- изменение при вытягивании 125
- Удлинение В 130 сл.
- влияние температуры 147
- в мокром состоянии 135
- высокоэластическое 128
- зависимость от мол. веса полимера 24
- обратимое и сминаемость В 139
- остаточное 132
- пластическое 128, 132
- упругое 128
- Уксусный ангидрид, методы получения 525
- Улавливание летучих растворителей 552 сл.
- метод абсорбции 553
- метод адсорбции 554 сл.
- метод глубокого охлаждения 557
- Упрочнение В 119, 120, 124
- Усталость В 142
- Устойчивость В
- к действию высоких и низких температур 146 сл.
- к действию микроорганизмов 153 сл.
- к действию света и атмосферы 150 сл., 156
- к действию химических реагентов 152 сл.
- к деформациям
- зависимость от мол. веса полимера 24
- влияние матирующих агентов 156
- к истиранию 140, 143 сл.
- зависимость от мол. веса полимера 24
- Фенолы многоатомные, влияние на устойчивость вискозных растворов 350
- Фибровиль 696

- Фибролан 569
 Фильеры 76, 90
 для формования
 по двухванному способу 399
 пленки 90
 штапельного В 391
 засоряемость 352, 358
 с профилированными отверстия-
 ми 636
 Фильерная вытяжка 78 сл., 617
 номограмма 379
 отрицательная 682
 Фильтрация вискозного раствора
 353 сл.
 влияние золы в исходной Ц 199
 непрерывный процесс 356
 фильтровальные материалы 54,
 56, 355
 через кварц 56
 Фильтрпалец 76
 Фильтруемость вискозных растворов
 352, 353, 356 сл.
 Форма макромолекул 27 сл., 117
 определение 29
 Формальдегид
 взаимодействие с полнамидами
 644
 влияние на устойчивость вискоз-
 ных растворов 350
 применение для дублирования белко-
 вых В 566, 567
 Формование В 63 сл.
 из суспензий 32, 63, 714
 Формование вискозного В 362 сл.
 безгалетное 392
 бескислотное 400
 виды брака 381
 длина пути в ванне 376
 на бикарбонатной ванне 407
 на бобинных машинах 372
 на машинах непрерывного про-
 цесса 374
 на сульфатаммонийной ванне 402,
 405
 на центрифугальных машинах 373
 номер В 378
 по двухванному способу 398 сл.
 по однованному способу 362 сл.
 основные параметры 372 сл.
 реакция 362 сл.
 по сухому способу 406
 пряильная ванна
 скорость циркуляции 377
 состав 376, 399, 400, 402, 405,
 407
 пряильный раствор, состав и
 свойства 379
 с большими вытяжками в ворон-
 ке 404
 скорость формования 67, 372 сл.
 температура 67
 термический метод 398
 щелочное формование 393, 407
 Фракционирование Ц 204
 Фракционное растворение 204, 205
 Фторлон 120, 577, 714, 715
 хемостойкость 152
 Химические В
 мировое производство 9, 10, 15
 экономика 18
 Хлопковая Ц 173
 замедление созревания вискозно-
 го раствора 348
 реакционная способность 213
 технические условия 178
 Хлопковое В
 мировое производство 10
 прочность 115
 повышение в мокром состоя-
 нии 129
 свойства 391
 Хлопковый подпушек 173
 Хлопковый пух 171, 172
 Хлораммониевое число 341
 определение 341
 новая модификация 342
 Хлорин 61, 67, 97, 115, 128, 148,
 698 сл., 701 сл.
 Хлорит натрия, применение для от-
 белки Ц 186
 Хлорметилтолуол, получение 656
 Целлофан см. Вискозная пленка
 Целлюлоза 171 сл.
 альдегидные группы 196
 диксантогенит 334, 335
 для вискозного производства
 для производства волокна ВХ
 325
 для работы в аппарате ВА
 325
 сульфитная, технические усло-
 вия 217
 для производства медно-аммиач-
 ного В 489 сл.
 древесная 179 сл.
 карбоксильные группы 196
 методы определения качества 190
 окислительный распад в щелоч-
 ной среде 195, 197
 отбелка 185 сл.
 подготовка к мерсеризации 231 сл.
 полидисперсность 203
 содержание в древесине 179
 степень полимеризации 199
 термостойкость 196
 устойчивость к щелочам 196
 хлопковая см. Хлопковая целлю-
 лоза
 эфир с мононоугольной кисло-
 той 293
 эфиры, растворимость 208 сл.
 α-Целлюлоза в целлюлозе 191

набухание в щелочи 192
 определение понятия 191
 растворимость в щелочи 192, 193
 Целлюлозоксиантогеновая кислота
 образование при формировании вис-
 козного В 363
 омыление 363
 соли 291
 Целлюлозоксиантогеновокислый нат-
 рий см. Ксантоге-
 нат Ц
 Центрифуга прядильная 82
 Циклогексанол, получение
 из бензола 587
 из фенола 585
 из циклогексана 588
 Циклогексанон, получение 586
 Циклогексанонизоксим см. Капролак-
 там
 Циклогексаноноксим
 изомеризация 586
 получение из бензола 588
 получение из фенола 586
 Цилиндры парные 83 сл.
 Цинкат натрия, влияние на раство-
 римость Ц и ее
 ксантогената 313
 Число двойных изгибов 141
 Число набухания 206
 Число разбавления 39
 Шелк натуральный
 мировое производство 10
 прочность 115
 Шерсть
 мировое производство 10
 прочность 115
 Шнек-пресс для отжима щелочной
 Ц 253
 Шпули 106, 108, 447
 Штапельная диаграмма 160
 Штапельное В
 ацетатное 551
 белковое 565
 вискозное см. ниже
 дайнель 690
 качество, показатели 160
 медно-аммиачное
 особенности технологии 511,
 512
 отделка 516
 регенерация меди 517 сл.
 начальный модуль 136
 отделка 94, 456
 в жгуте 461, 463
 в резаном виде 459, 463
 полиакрилонитрильное 684

полиамидное
 особенности производства 628
 применение 628, 637
 полиэфирное 664
 с периодическими утонениями
 463 сл.
 сушка 98
 упаковка 463
 формирование, особенности 90
 хлорин 701 сл.
 Штапельное В вискозное
 аппаратура 393
 виды брака 393
 высокопрочное и высокомолеку-
 лярное 394 сл.
 вытягивание 392
 двухванный способ формирования,
 сводная таблица
 вариантов 409
 извитое 396
 номер элементарного В 392
 окрашивание 397
 регенерация CS_2 393, 428
 тарамонен 394 сл.
 типы 393, 394
 формирование, особенности 391 сл.
 Щелочная Ц
 измельчение 266 сл.
 калийная 237
 литневая 237
 насыпной вес 266, 271
 получение см. Мерсеризация Ц
 предсозревание см. Предсозрева-
 ние щелочной Ц
 рентгенограмма 236
 снижение мол. веса 271 сл.
 химическая природа 236
 Эластическая работоспособность 623
 Эластичность В 133
 зависимость от мол. веса полиме-
 ра 24
 Электризуемость В 137
 Электролиты, влияние на созревание
 вискозных раство-
 ров 349
 Электролитное число 343
 определение 343
 Энант (волокно) 577, 582, 583
 схема технологического процесса
 получения 584
 Энант (полиамид) см. Полиэнанто-
 лактам
 Эпоксисоединения, взаимодействие с
 полиамидами 643
 Этажные крутильные машины 103
 Эфтрелон 583, 638, 640

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие	3

Ч А С Т Ъ П Е Р В А Я

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Глава I. История развития и современное состояние производства химических волокон	9
1. Возникновение и развитие промышленности искусственных и синтетических волокон	10
2. Промышленность искусственных и синтетических волокон в СССР	16
Глава II. Основные требования к природным и синтетическим полимерам, применяемым для производства химических волокон	23
1. Молекулярный вес (степень полимеризации)	—
2. Форма макромолекул	27
3. Наличие полярных групп в макромолекуле	30
4. Растворимость и плавкость	31
5. Доступность исходных материалов	32
Литература	34
Глава III. Получение прядильных растворов	35
1. Основные закономерности процесса растворения полимеров	—
2. Принципы подбора растворителей при получении прядильных растворов	39
3. Свойства прядильных растворов	44
Структура растворов	—
Вязкость растворов	45
Концентрация полимера в растворе	47
Устойчивость растворов	48
4. Приготовление прядильных растворов	49
5. Подготовка прядильных растворов к формированию волокна	52
Смешение	53
Фильтрация	—
Удаление воздуха	60
Литература	62
Глава IV. Методы формирования химических волокон	63
1. Способы формирования волокон	—
2. Основные принципы аппаратного оформления процесса формирования. Рабочие элементы прядильной машины	68

	Стр.
Прядильный насосик	73
Фильтрпалец	76
Фильера	—
Приспособления для приема сформованной нити	80
3. Методы регулирования общего и элементарного номера в процессе формования	88
4. Основные особенности формования моноволокна, кордной нити и штапельного волокна. Формование пленки	—
Моноволокно	89
Кордная нить	—
Штапельное волокно	90
Пленка	—
Литература	91
Глава V. Отделка химических волокон и подготовка их к текстильной переработке	92
1. Общие принципы отделки химических волокон	—
2. Методы отделки волокна в различных паковках	95
3. Сушка волокна	96
4. Кручение нитей	99
5. Перемотка волокна	106
6. Сортировка	108
Литература	109
Глава VI. Качество химических волокон	110
1. Основные показатели, характеризующие качество волокна	—
2. Прочность на разрыв в сухом состоянии	112
3. Прочность на разрыв в мокром состоянии	126
4. Удлинение в сухом и мокром состоянии	130
5. Начальный модуль волокна	135
6. Гигроскопичность	136
7. Сминаемость	139
8. Устойчивость к действию многократных деформаций	140
9. Устойчивость к истиранию	143
10. Тонина (номер) элементарного волокна	145
11. Устойчивость к действию высоких и низких температур	146
12. Устойчивость к действию света и атмосферы	150
13. Устойчивость к действию химических реагентов и микроорганизмов	152
14. Удельный вес	154
15. Блеск	—
16. Равномерность окрашивания	157
17. Дополнительные показатели качества штапельного волокна	160
18. Определение качества волокна на основании результатов опытной носки изделий	161
Литература	166

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН

Глава VII. Целлюлоза как исходный материал для производства искусственных волокон	171
1. Хлопковая целлюлоза	173
2. Древесная целлюлоза	179
Получение целлюлозы по сульфитному методу	181
Получение целлюлозы по натронному и сульфатному способам	187

	Стр.
Облагораживание древесной целлюлозы	188
Сушка целлюлозы	189
3. Методы определения качества целлюлозы	190
Химический состав	191
Физико-химические свойства	199
Технологические показатели	207
Литература	218
Глава VIII. Общие сведения о производстве вискозного волокна и пленки. Исходные материалы	220
1. Развитие производства вискозных волокон	—
2. Схема технологического процесса	223
3. Исходные материалы для производства вискозного волокна	226
Литература	230
Глава IX. Получение щелочной целлюлозы	231
1. Подготовка целлюлозы к процессу мерсеризации	—
Смесь целлюлозы различных партий	—
Резка и гофрировка листов целлюлозы	232
Кондиционирование целлюлозы по влажности	233
2. Получение щелочной целлюлозы (мерсеризация целлюлозы)	235
Сущность процесса мерсеризации	—
Основные параметры процесса мерсеризации	239
Аппаратурное оформление процесса мерсеризации	246
Содовая станция	255
3. Измельчение щелочной целлюлозы	266
Измельчение в аппаратах периодического действия	267
Измельчение в аппаратах непрерывного действия	269
4. Снижение молекулярного веса щелочной целлюлозы (предсозревание щелочной целлюлозы)	271
Методы снижения молекулярного веса щелочной целлюлозы	272
Основные параметры процесса предсозревания	277
Аппаратурное оформление процесса предсозревания	281
Литература	286
Глава X. Получение ксантогената целлюлозы	287
1. Основные данные о строении и свойствах ксантогената целлюлозы	—
2. Определение степени этерификации ксантогената целлюлозы	294
3. Основные параметры и аппаратное оформление процесса ксантогенирования	295
Время ксантогенирования	296
Температура ксантогенирования	298
Количество сероуглерода, применяемого при ксантогенировании	299
Степень отжима щелочной целлюлозы	301
Аппаратурное оформление процесса	—
4. Хранение сероуглерода и подача его в производство. Техника безопасности	306
Литература	308
Глава XI. Получение прядильного вискозного раствора	310
1. Растворение ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе щелочи	—
Состав вискозного прядильного раствора и пути его рационализации	314
Основные параметры и аппаратное оформление процесса растворения	319
Получение вискозного раствора в одном аппарате (аппарат ВА)	322

	Стр.
2. Созревание вискозного раствора	331
Химические процессы при созревании вискозного раствора . . .	332
Физико-химические процессы при созревании вискозного рас- твора	336
Методы контроля процесса созревания	339
Основные параметры процесса созревания	344
3. Фильтрация вискозного раствора и удаление из него воздуха . . .	353
Фильтрация	—
Удаление воздуха	358
Литература	360
Глава XII. Формование вискозного волокна	362
1. Формование по однованному способу	—
2. Основные параметры процесса формования вискозного шелка по однованному способу	372
Скорость формования	—
Температура формования	376
Состав прядильной ванны	—
Длина пути нити в ванне	—
Скорость циркуляции прядильной ванны	377
Общий и элементарный номер нити	378
Состав и свойства вискозного раствора	379
3. Основные особенности процесса формования кордной нити	381
4. Основные особенности процесса формования штапельного волокна .	391
5. Получение вискозного штапельного волокна новых типов по однованному способу	394
Высокопрочное и высокомолекулярное штапельное волокно . . .	—
Извитое штапельное волокно	396
Штапельное волокно, окрашенное в процессе формования . . .	397
6. Формование по двухванному способу	398
Получение стабильного ксантогенатного волокна	400
Формование волокна на сульфатаммонийной ванне	402
Формование волокна с большими вытяжками в воронке	404
Формование волокна на сульфатаммонийной ванне с последую- щим термическим разложением ксантогената разбавленной кислотой	405
Формование волокна по сухому способу с последующим раз- ложением ксантогената целлюлозы разбавленной кислотой . .	406
Формование волокна на бикарбонатной ванне с последующим омылением ксантогенатного волокна разбавленным раствором щелочи (щелочное формование)	407
7. Транспорт в прядильном цехе	410
8. Кислотная станция	411
Регулирование состава прядильной ванны	—
Регенерация прядильной ванны	413
9. Методы обезвреживания вискозного производства	420
Уменьшение выделения вредных газов при формовании во- локна	422
Уменьшение вредности в производственных цехах	423
Обезвреживание окружающей местности	429
Литература	433
Глава XIII. Отделка вискозного волокна. Качество вискозного волокна	434
1. Отделка вискозного шелка	435
Отделка на бобинах	—
Отделка в куличах	449
Отделка на машинах непрерывного процесса	454

	Стр.
2. Отделка кордной нити	454
3. Отделка штапельного волокна	456
4. Качество вискозного волокна	465
Литература	472
Глава XIV. Производство вискозной пленки	473
1. Получение вискозных растворов для формования пленки	474
2. Формование вискозной пленки	476
3. Отделка вискозной пленки	482
4. Качество вискозной пленки	485
5. Повышение водоустойчивости вискозной пленки	486
Литература	487
Глава XV. Производство медно-аммиачного волокна	488
1. Получение прядильного раствора	489
Исходные материалы	—
Химические процессы, происходящие при получении прядиль- ного раствора	490
Технология получения прядильного раствора	492
Основные параметры процесса получения прядильного рас- твора	497
Аппаратурное оформление процесса	500
Подготовка раствора к формованию	501
Состав и свойства прядильных растворов	503
2. Формование медно-аммиачного волокна	504
Водный способ формования	505
Щелочной способ формования	513
3. Отделка медно-аммиачного волокна	515
4. Регенерация меди и аммиака	516
Регенерация меди	517
Регенерация аммиака	519
5. Качество медно-аммиачного волокна	520
Литература	521
Глава XVI. Производство ацетатного волокна	522
Производство ацетилцеллюлозы	523
1. Активация целлюлозы	524
2. Ацетилирование целлюлозы	525
Основные параметры процесса ацетилирования целлюлозы в гомогенной среде	529
Аппаратурное оформление процесса	531
3. Частичное омыление триацетилцеллюлозы	—
Основные параметры процесса частичного омыления	—
Аппаратурное оформление процесса	532
4. Высаживание ацетилцеллюлозы	—
5. Требования к ацетилцеллюлозе, применяемой для производства ацетатного волокна	534
Производство ацетатного волокна	537
1. Приготовление прядильного раствора	538
2. Формование ацетатного волокна	542
Формование триацетатного волокна	—
Формование шелка из растворов вторичного ацетата	546
3. Последующая обработка ацетатного волокна	551
4. Штапельное ацетатное волокно	—
5. Улавливание летучих растворителей	552

	Стр.
Улавливание паров растворителей методом абсорбции	553
Улавливание паров растворителей методом адсорбции	554
Улавливание паров растворителей методом глубокого охлаждения	557
6. Качество ацетатного волокна	558
Литература	559
Глава XVII. Искусственные белковые волокна	561
1. Основные свойства белков	562
2. Общие методы производства белковых волокон	564
3. Качество искусственных белковых волокон	568
4. Отдельные типы искусственных белковых волокон	569
Казеиновое волокно	—
Волокно из зеина	570
Волокно из белка земляного ореха	572
Литература	—

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Глава XVIII. Общие сведения о производстве синтетических волокон	575
1. Развитие производства синтетических волокон	576
2. Особенности технологического процесса производства синтетических волокон	578
Литература	579

Производство гетероцепных волокон

Глава XIX. Производство полиамидных волокон	581
1. Получение полиамидов	585
Получение полиамида типа капрон (синтез поликапролактама)	—
Получение полиамида типа найлон — анид (синтез полигексаметиленадипамида)	604
Получение полиамида энант (синтез полиэнантолактама)	609
2. Свойства полиамидов типа капрон и найлон	612
3. Формование полиамидных волокон	613
Основные параметры процесса формования	617
Формование волокна капрон по непрерывному методу (непрерывная полимеризация и формование волокна)	619
4. Текстильная обработка полиамидного волокна	620
5. Особенности производства полиамидного штапельного волокна	628
6. Особенности производства полиамидного моноволокна	629
7. Использование отходов при производстве полиамидного волокна	—
8. Свойства полиамидных волокон	631
9. Модифицированные полиамиды и волокна на их основе	638
Получение полиамидов с нерегулярным строением и волокон на их основе	—
Изменение химического состава макромолекулы полиамидов и полиамидных волокон	641
10. Получение полиаминотриазолов и волокон на их основе	645
Литература	647

Глава XX. Производство полиэфирных волокон	650
---	------------

1. Сырье для производства полиэфирного волокна	651
Получение терефталевой кислоты из <i>p</i> -ксилола	652
Получение терефталевой кислоты из толуола	655

	Стр.
2. Синтез полиэфира (получение полиэтилентерефталата)	658
3. Свойства полиэфира	660
4. Формование полиэфирного волокна	661
5. Текстильная обработка полиэфирного волокна	663
6. Свойства полиэфирного волокна	664
7. Модифицированные полиэфирные волокна	667
Литература	669
Производство карбоцепных волокон	
Глава XXI. Производство волокон из полимеров и сополимеров нитрила акриловой кислоты	673
1. Полимеризация акрилнитрила	674
2. Свойства полиакрилнитрила	677
3. Получение прядильного раствора и подготовка его к формованию волокна	681
4. Формование волокна	—
5. Свойства полиакрилнитрильного волокна	684
6. Волокна из сополимеров акрилнитрила	687
Сополимеры акрилнитрила, содержащие незначительное коли- чество второго компонента	—
Сополимеры акрилнитрила, содержащие значительное коли- чество второго компонента	689
Литература	693
Глава XXII. Волокна из полимеров и сополимеров винилхлорида	694
1. Волокно из поливинилхлорида	—
2. Волокна из хлорированного поливинилхлорида и из сополимеров винилхлорида	697
Получение волокна из хлорированного поливинилхлорида (хлорин, ПЦ)	698
Получение волокон из сополимеров винилхлорида	704
Литература	712
Глава XXIII. Другие типы карбоцепных волокон	713
1. Волокно из полистирола	—
2. Волокна из фторсодержащих полимеров	—
3. Волокно из поливинилового спирта	717
4. Волокна из карбоцепных стереорегулярных (изотактических) поли- меров	721
Литература	724
Предметный указатель	725

Захар Александрович Роговин

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Редактор А. Г. Лиознов Техн. редакторы Н. И. Дмитриева, В. В. Коган
Переплет художника Л. М. Самариной
Корректор А. Л. Николенко

Ш 03928 Сдано в набор 27/VI 1957 г. Подписано к печати 15/X 1957 г.
Формат 60×92¹/₁₆. Физ. п. л. 46,5 Уч. изд. л. 53,50
Тираж 5000 экз. Цена 20 р. Изд. № 2749 Заказ 730

Типография № 7 УПП Ленсовнархоза, Ленинград, Садовая ул., 55/57